

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

ADOPTADOS PARA SUS PUBLICACIONES POR LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DIRECTOR: EMILIO REBUELTO

MARZO 1938. — ENTREGA III. — TOMO CXXV



SUMARIO

Pág.

MATEMATICAS:

J. C. VIGNAUX. — Integrales dobles de Gauss, de Darboux, de Schwarz y de Poisson	116
FERNANDO L. GASPAR. — Desarrollos en serie de polinomios ortogonales de varias variables	174

FISICA:

ERNESTO SABATO. — Potenciales de excitación del átomo de Kr. . .	181
REINALDO VANOSI. — Doble triodo para potenciometría	191

QUIMICA:

CARLOS A. SAGASTUME. — La arquitectura molecular en bioquímica . .	205
--	-----

CIENCIAS NATURALES:

KENNETH J. HAYWARD. — Hesperioidea argentina VI	222
A. L. DE FINA. — Irregularidad de la producción olivícola en Arauco (La Rioja)	232

BIBLIOGRAFIA, por C. O. D.	237
------------------------------------	-----

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Dr. Pedro Visca †
 Dr. Mario Isola †
 Dr. Germán Burmeister †
 Dr. Benjamín A. Gould †
 Dr. R. A. Phillippi †
 Dr. Guillermo Rawson †
 Dr. Carlos Berg †
 Dr. Valentín Balbín †
 Dr. Florentino Ameghino †

Dr. Carlos Darwin †
 Dr. César Lombroso †
 Ing. Luis A. Huergo †
 Ing. Vicente Castro †
 Dr. Juan J. J. Kyle †
 Dr. Estanislao S. Zeballos †
 Ing. Santiago E. Barabino †
 Dr. Carlos Spegazzini †
 Dr. J. Mendizábal Tamborel †

Dr. Enrique Ferri †
 Ing. Eduardo Huergo †
 Ing. Guillermo Marconi †
 Dr. Walter Nernst
 Dr. Eduardo L. Holmberg †
 Dr. Alberto Einstein
 Dr. Angel Gallardo †
 Dr. Cristóbal M. Hicken †

CONSEJO CIENTIFICO

Ing. Félix Agullar; Ing. José Babini; Dr. Rómulo D. Carbia; Dr. Horacio Damianovich;
 Dr. Claro C. Dassen; Prof. Carlos E. Dieulefait; Dr. Juan A. Domínguez; Dr. Gustavo
 A. Fester; Dr. Alfredo Franceschi; Dr. Joaquín Frenguelli; Dr. Josué Gollán (h.);
 Dr. Bernardo A. Houssay; Dr. Cristofredo Jakob; Dr. Ramón G. Loyarte; Dr. Emi-
 liano J. Mac Donagh; Dr. R. Armando Marotta; Dr. Julio Méndez; Ing. Agr. Lorenzo
 R. Parodi; Dr. Franco Pastore; Capitán de fragata Héctor R. Ratto; Dr. Rodolfo
 Rivarola; Vicealmirante Segundo R. Storni; Dr. Enrique V. Zappl.

JUNTA DIRECTIVA

(1937-1938)

<i>Presidente</i>	Ingeniero Jorge W. Dobranich
<i>Vicepresidente 1º</i>	Ingeniero Evaristo V. Moreno
<i>Vicepresidente 2º</i>	Doctor Gonzalo Bosch
<i>Secretario de Actas</i>	Doctor Antonio Casacuberta
<i>Secretario de Correspondencia</i>	Doctor Santiago Barabino Amadeo
<i>Tesorero</i>	Arquitecto Carlos E. Gèneau
<i>Pro.tesorero</i>	Profesor José F. Molino
<i>Bibliotecario</i>	Ingeniero José S. Gandolfo
	Ingeniero Carlos Posadas
	Doctor Juan Ubaldo Carrea
	Doctor Reinaldo Vanossi
	Ingeniero Mario L. Negri
<i>Vocales</i>	Doctor Angel H. Roffo
	Capitán de Fragata Héctor R. Ratto
	Doctor Jorge Magnin
	Ingeniero Ricardo J. Gutiérrez

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Tienen derecho a la corrección de dos pruebas. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Los manuscritos, correspondencia, etc., se enviarán a la sede social, Santa Fe 1145.

SOBRE LAS INTEGRALES DOBLES DE GAUSS, DE DARBOUX, DE SCHWARZ Y DE POISSON

POR J. C. VIGNAUX

RÉSUMÉ

Dans la presente Note, l'auteur étudie des intégrales doubles analogues aux intégrales simples de Gauss, de Darboux, de Schwarz y de Poisson; et étend a cette dernière le théorème classique de Poisson y el de Schwarz.

1. Vamos a estudiar en la presente Nota algunas integrales dobles, análogas a las clásicas integrales simples, de GAUSS de DARBOUX de Schwarz y de POISSON.

Sea,

$$w = f(z, z') = u + i v$$

una función holomorfa de las variables complejas

$$z = x + i y \quad , \quad z' = x' + i y' ,$$

cuando el punto z pertenece a un dominio D del plano z y el punto z' es del dominio D' del plano de la variable z' .

Las funciones reales u y v de las cuatro variables reales (x, y, x', y') satisfacen a las condiciones de POINCARÉ

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y'^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial x'} + \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial y'} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y'} - \frac{\partial^2 u}{\partial x' \partial y} = 0 , \end{array} \right.$$

y las denomina funciones *biarmónicas* ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ H. POINCARÉ. *Acta Math.* t. XXII, (1899).

2. *Integral doble de Gauss.*—Supongamos ahora, que los dominios D y D' sean dos círculos de centro O y O' , radio R y R' , y limitados por las circunferencias C y C' , respectivamente. El valor de la función $f(z, z')$, en un punto cualquiera (ξ, ξ') de este bicilindro, está dado por la integral doble de CAUCHY-HARTOGS ⁽¹⁾.

$$f(\xi, \xi') = \frac{-1}{4\pi^2} \int_c dz \int_{c'} \frac{f(z, z')}{(z - \xi)(z' - \xi')} dz',$$

siempre que $f(z, z')$, sea holomorfa en el interior y sobre el contorno (C, C') .

El valor de $f(z, z')$, en el origen $(0, 0')$, es por tanto

$$\begin{aligned} f(0, 0') &= u(0, 0') + i v(0, 0') = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_c dz \int_{c'} \frac{u + i v}{z z'} dz'. \end{aligned}$$

Haciendo,

$$z = R e^{i\theta}, \quad z' = R' e^{i\theta'} \quad \left(\begin{array}{l} 0 \leq \theta \leq 2\pi \\ 0 \leq \theta' \leq 2\pi \end{array} \right)$$

y separando la parte real, de la imaginaria; se obtiene

$$u(0, 0') = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\theta, \theta') d\theta d\theta'; \quad [1]$$

por tanto: dada una función biarmónica $u(x, x', y, y')$ en un bicilindro (C, C') , su valor en el centro $(0, 0')$, es la media doble, de sus valores sobre las circunferencias C' y C .

La fórmula [1], es la extensión a las funciones biarmónicas de la fórmula de GAUSS relativa a las funciones armónicas ordinarias.

3. *Integral doble de Darboux.*—Sea, $u(A, B)$ una función biarmónica en el bicírculo (C, C') antes definido; es decir A es un punto del círculo C y A' un punto del círculo C' . La función de $u(A', B)$ donde A' designa un punto fijo del contorno C , es una función ar-

(1) H. PICARD. *Traité d'Analyse*, t. II, (1926).

M. GOURSAT. *Cours d'Analyse* T. (II y III) Paris.

mónica ordinaria en el círculo C' (función armónica parcial), por tanto, ella se puede expresar mediante la integral de DARBOUX ⁽¹⁾.

$$u(A', B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(A', \psi') d\psi' \quad [1]$$

La expresión [1] define a su vez, para todo punto B del círculo C' una función armónica en el círculo C , que coincide con la función dada (A, B) ; por tanto resulta

$$u(A, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi, B) d\psi \quad [2]$$

según la fórmula de DARBOUX.

La integral [1], se puede escribir también, en la forma,

$$u(\psi, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi, \psi') d\psi',$$

y por lo tanto la [2] resulta

$$u(A, B) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi, \psi') d\psi d\psi', \quad [3]$$

que es la fórmula buscada.

⁽¹⁾ Si $u(x, y)$ es una función armónica, su valor en un punto ξ interior de una circunferencia C , está dada por la fórmula

$$u(\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi) d\psi \quad [a]$$

Esta integral la deduce M. DARBOUX, de la fórmula de GAUSS

$$u(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi) d\psi,$$

mediante una simple transformación geométrica; y de ella pasa a la integral de POISSON con recursos de geometría elemental. (*Un peu de géométrie à propos d'intégrale de POISSON Bulletin des Sc. Math.* 1910).

M. SCHWARZ obtiene en cambio dicha fórmula a partir de la fórmula de POISSON con un cambio de variables (*Journal de Crelle*. T. LXXIV. *Gesammelte Math. Abhandlungen*, t. II). Véase *Leçons sur les principes de l'Analyse* de R. D'ADEHMER p. 237, t. II (1913).

Debemos también citar sobre este particular, los trabajos de BOCHER (*Bull. Amer. Math. Soc.* 1877-78) y *Annals of Math* (1906) y la Tesis de FATOU (*Acta Mathematica*, t. 30).

M. JULIA, utiliza frecuentemente la integral de DARBOUX (*Cahier Scientifique*).

4. *Integral doble de Poisson.*—Sea $U(A, B)$ una función biarmónica en el bicilindro de centro $(0, 0')$ y radio (R', R') , y consideremos la integral doble

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U(A', B') \frac{R^2 - r^2}{A A'^2} \frac{R'^2 - r'^2}{B B'^2} d\psi d\psi', \quad [1]$$

donde A' y B' , son puntos de C y C' respectivamente, r y r' las distancias de los puntos A y B , a los centros 0 y $0'$.

La integral

$$\frac{R^2 - r^2}{A A'^2} \int_0^{2\pi} U(A', B') \frac{R'^2 - r'^2}{B B'^2} d\psi',$$

donde A' , es un punto fijo del contorno, es igual, según la fórmula de Poisson, a

$$\frac{R^2 - r^2}{A A'^2} \cdot 2\pi U(A', B),$$

con lo cual la [1], resulta:

$$I = 2\pi \int_0^{2\pi} U(A', B) \frac{R^2 - r^2}{A A'^2} d\psi.$$

Aplicando nuevamente a esta última integral, la fórmula de Poisson, se tiene

$$I = (2\pi)^2 U(A, B),$$

de aquí, y de la [1], se tiene finalmente,

$$U(A, B) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U(A', B') \frac{R^2 - r^2}{A A'^2} \frac{R'^2 - r'^2}{B B'^2} d\psi d\psi' \quad [2]$$

integral doble, análoga a la integral simple de Poisson.

Esta fórmula, se puede escribir también, en otra forma utilizando, coordenadas polares.

Sean (r, φ) y (r', φ') las coordenadas polares de los puntos A y B , (R, ψ) y (R', ψ') , las coordenadas de los puntos A' y B' del contorno C y C' ; se tiene según la figura

$$\overline{AA'}^2 = r^2 + R^2 - 2rR \cos(\varphi - \psi)$$

$$\overline{BB'}^2 = r'^2 + R'^2 - 2r'R' \cos(\varphi' - \psi')$$

valores que sustituidos en la [2] nos da

$$u(r, \varphi; r', \varphi') = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi, \psi')$$

$$\frac{(R^2 - r'^2)}{r^2 - 2rR \cos(\varphi - \psi) + R^2} \cdot \frac{R'^2 - r'^2}{r'^2 - 2r'R' \cos(\varphi' - \psi') + R'^2} d\psi d\psi'$$

5. Se puede obtener también la fórmula de Poisson, en la forma siguiente.

Sea $f(x, y)$ una función integrable en el dominio $\{0, 2\pi; 0, 2\pi\}$ y sea

$$0 \leq r < 1, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi, \quad 0 \leq r' < 1, \quad 0 \leq \theta' \leq 2\pi.$$

Consideremos la integral doble ⁽¹⁾

$$f(r, \theta; r', \theta') =$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') R \left[\frac{1}{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}} - \frac{1}{2} \right] R \left[\frac{1}{1 - r' e^{i(\alpha' - \theta')}} - \frac{1}{2} \right];$$

se tiene

$$\begin{aligned} R \left[\frac{1}{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}} - \frac{1}{2} \right] &= R \left[\frac{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}}{(1 - r e^{i(\alpha - \theta)})^2} - \frac{1}{2} \right] \\ &= \frac{R(1 - r e^{i(\alpha - \theta)})}{|1 - r e^{i(\alpha - \theta)}|^2} - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

y como

$$1 - r e^{i(\alpha - \theta)} = 1 - r \cos(\alpha - \theta) - r i \sin(\alpha - \theta).$$

de donde

$$\begin{aligned} |1 - r e^{i(\alpha - \theta)}|^2 &= (1 - r \cos(\alpha - \theta))^2 + r^2 \sin^2(\alpha - \theta) \\ &= 1 - 2r \cos(\alpha - \theta) + r^2; \end{aligned}$$

y

$$R(1 - r e^{i(\alpha - \theta)}) = 1 - r \cos(\alpha - \theta)$$

⁽¹⁾ $R(t)$ indica la parte real del complejo t .

resulta

$$R \left[\frac{1}{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}} - \frac{1}{2} \right] = \frac{1 - r \cos (\alpha - \theta)}{1 - 2r \cos (\alpha - \theta) + r^2} - \frac{1}{2}$$

$$= \frac{1 - r^2}{2 (1 - 2r \cos (\alpha - \theta) + r^2)}.$$

Del mismo modo, se tiene

$$R \left[\frac{1}{1 - r' e^{i(\alpha' - \theta')}} - \frac{1}{2} \right] = \frac{1 - r'^2}{2 (1 - 2r' \cos (\alpha' - \theta') + r'^2)},$$

y substituyendo en la [1] estos valores, nos da

$$f(r, \theta; r', \theta') = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \frac{1 - r^2}{1 - 2r \cos (\alpha - \theta) + r^2}$$

$$\frac{1 - r'^2}{1 - 2r' \cos (\alpha' - \theta') + r'^2} d\alpha d\alpha'$$

que es la fórmula de Poisson.

6. También se puede llegar a la integral doble de Poisson partiendo de la integral doble de Cauchy-Hartog

$$f(\xi, \xi') = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_c dz \int_{c'} \frac{f(z, z')}{(z - \xi)(z' - \xi')} dz'$$

extendida sobre las dos circunferencias C, C' .

En otro lugar, obtenemos la integral doble de Poisson aplicando el método de Abel-Borel a la serie doble de Fourier⁽¹⁾.

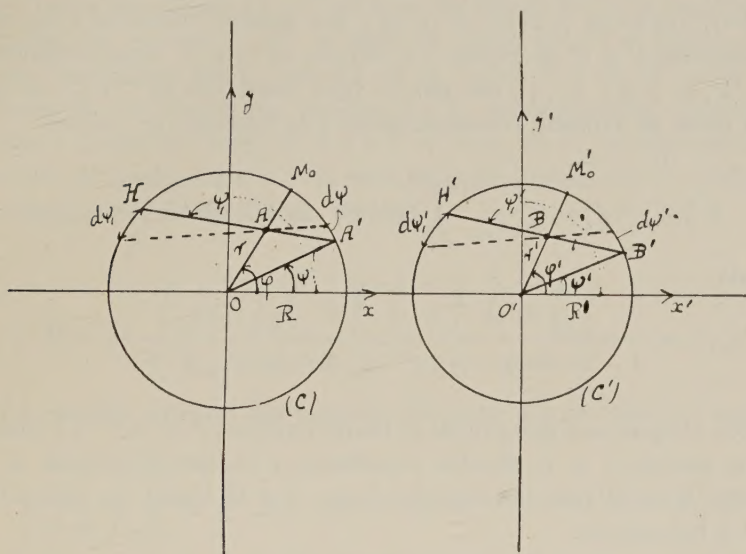
De la integral doble de Poisson, se puede deducir la integral doble de DARBOUX utilizando propiedades geométricas elementales.

En efecto; sean H y H' los puntos de intercepción de las rectas AA' y BB' , respectivamente con las circunferencias C y C' , y llamemos

(1) «Sobre el método de Abel-Borel para las series doble y su aplicación a la serie de Fourier». Contribución al Estudio V. I. E. 3 1937. p. 411 La Plata.

con ψ_1 y ψ_1' las abscisas curvilíneas de estos puntos. Por los puntos A y B , trazamos las cuerdas m y m' infinitamente próximos, a las anteriores. Poniendo

$$\overline{AA'} = l, \quad \overline{AH} = l_1, \quad \overline{BB'} = l', \quad \overline{BH'} = l'_1$$



resulta, de los dos triángulo formados

$$l l_1 = 1 - r^2, \quad \frac{d\psi}{l} = \frac{d\psi_1}{l_1},$$

$$l^2 = R^2 - 2 r R \cos (\varphi - \psi) + r^2;$$

$$l' l'_1 = 1 - r'^2, \quad \frac{d\psi'}{l'} = \frac{d\psi'_1}{l'_1},$$

$$l'^2 = R'^2 - 2 r' R' \cos (\varphi' - \psi') + r'^2;$$

valores que sustituidos en la fórmula [2'] del número anterior resulta la integral doble de DARBOUX

$$\begin{aligned} u(r, \varphi; r', \varphi') &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{l l_1 \cdot l' l'_1}{l^2 \cdot l'^2} \cdot \frac{l}{l_1} \cdot \frac{l'}{l'_1} u(\psi, \psi') d\psi d\psi_1 \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u(\psi, \psi') d\psi d\psi_1. \end{aligned}$$

Igualmente de esta última, se puede deducir la integral doble de Poisson, con transformaciones geométricas simples.

7. Daremos ahora un teorema relativo a la integral doble de Poisson, análogo al clásico teorema de Poisson para las integrales simples.

Teorema. — Sea $f(\psi, \psi')$ una función continua en el dominio $(0, 2\pi), (0, 2\pi)$, $A(r, \varphi)$ y $B(r', \varphi')$, dos puntos interiores a las circunferencias C y C' de radios 1 y centros en O y O' respectivamente; $M_0(1, \varphi)$ y $M'_0(1, \varphi')$ dos puntos fijos cualquiera de C y C' ; la integral doble de Poisson correspondiente a la función $f(\psi, \psi')$ es

$$F(r, \varphi; r', \varphi') = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\psi, \psi') \cdot M(r, \varphi) M'(r', \varphi') d\psi d\psi'$$

donde

$$M(r, \varphi) = \frac{1 - r^2}{1 - 2r \cos(\varphi - \psi) + r^2}, \quad \frac{1 - r'^2}{1 - 2r' \cos(\varphi' - \psi') + r'^2} = M'(r', \varphi')$$

Nos proponemos determinar el límite doble de $F(r, \varphi; r', \varphi')$ cuando estos puntos A y B tienden *simultánea e independientemente* a los puntos M_0 y M'_0 de las circunferencias C y C' según sus radios OA y OB respectivos.

La integral doble F , podemos escribir en la forma

$$F = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [f(\varphi, \varphi') + f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r, \varphi) \cdot M'(r', \varphi') d\psi d\psi'$$

y como

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi, \varphi') M(r) M'(r') d\psi d\psi' &= f(\varphi, \varphi') \int_0^{2\pi} M(r) d\psi \cdot \int_0^{2\pi} M'(r') d\psi \\ &= f(\varphi, \varphi') \cdot 4\pi^2, \end{aligned}$$

puesto que cada integral simple vale 2π , cuando $(r < 1, r' < 1)$,

se tiene

$$F = f(\varphi, \varphi') + \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M'(r') d\psi d\psi' [1]$$

La integral doble que figura en el segundo miembro tiene por límite cero cuando $(r, r') \rightarrow 1$. En efecto; de la continuidad de la

$f(\psi, \psi')$ sobre el contorno (C, C') , fijado un $\varepsilon > 0$ arbitrario, se pueden determinar dos números positivos δ y δ' tal que

$$|f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')| < \varepsilon$$

para todos los puntos $(1, \psi)$ del arco de centro $(1, \varphi)$ y amplitud δ y todos los puntos $(1, \psi')$ de arco de centro $(1, \varphi')$ y amplitud δ' ; y esto cualquiera sea la posición de M_0 sobre C y de M'_0 sobre C' . Fijados de este modo los números δ y δ' , supongámoslos constantes.

Sea s el arco de longitud 2δ y S el resto de la circunferencia C , s' el arco de longitud $2\delta'$ y S' el resto de la circunferencia C' ; podemos descomponer la integral en la forma.

$$\int_C \int_{C'} = \int_s \int_{s'} + \int_s \int_{S'} + \int_S \int_{s'} + \int_S \int_{S'}$$

La primera integral del segundo miembro nos da tomando módulo

$$\left| \frac{1}{4\pi^2} \int_s \int_{s'} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M'(r') d\psi d\psi' \right| \leq \\ \leq \frac{1}{4\pi^2} \cdot \varepsilon \cdot 2\pi \cdot 2\pi = \varepsilon.$$

Sobre los arcos S y S' se verifica

$$1 - 2r \cos(\psi - \varphi) + r^2 > 2r - 2r \cos \delta = 2r(1 - \cos \delta)$$

$$1 - 2r' \cos(\psi' - \varphi') + r'^2 > 2r' - 2r' \cos \delta' = 2r'(1 - \cos \delta')$$

y si ponemos

$$M = \text{máx } |f(\psi, \psi')|, \text{ sobre } (C, C')$$

resulta

$$|f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')| < 2M$$

para todo punto $(1, \psi)$ de C y $(1, \psi')$ de C' .

De aquí se deduce que

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{4 \pi^2} \int_S \int_{S'} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M(r') d\psi d\psi' \right| \leq \\ & \leq \frac{2M}{4 \pi^2} \frac{1 - r^2}{2 r' (1 - \cos \delta')} \cdot \frac{1 - r'^2}{2 r (1 - \cos \delta')} 2 \pi \cdot 2 \pi = \\ & = \frac{M (1 - r^2) (1 - r'^2)}{2 r (1 - \cos \delta) r' (1 - \cos \delta')} \end{aligned}$$

expresión que tiende a cero cuando $(r, r') \rightarrow 1$.

La tercer integral doble nos da

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{4 \pi^2} \int_S \int_{S'} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M'(r') d\psi d\psi' \right| \leq \\ & \frac{2M}{4 \pi^2} \int_S |M(r) d\psi| \cdot \int_{S'} |M'(r') d\psi'| \leq \\ & \leq \frac{2M}{4 \pi^2} \cdot \pi \frac{1 - r'^2}{r' (1 - \cos \delta')} = \frac{M (1 - r'^2)}{2 \pi (1 - \cos \delta) r'} \end{aligned}$$

y ella tiende a cero para $r' \rightarrow 1$.

Igualmente resulta:

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{4 \pi^2} \int_S \int_{S'} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M'(r') d\psi d\psi' \right| \leq \\ & = \frac{M}{2 \pi} \frac{1 - r^2}{(1 - \cos \delta) r} \end{aligned}$$

la cual tiende a cero para $r \rightarrow 1$.

Según esto se concluye inmediatamente que la integral doble

$$\int_c \int_{c'} [f(\psi, \psi') - f(\varphi, \varphi')] M(r) M'(r') d\psi d\psi'$$

tiende a cero, cuando r y $r' \rightarrow 1$; por tanto, según la [1] resulta

$$\lim_{r, r' \rightarrow 1} F(r, \varphi; r', \varphi') = f(\psi, \psi').$$

que constituye la extensión del teorema Poisson a la integral doble.

Una extensión análoga del teorema de SCHWARZ ha dado GEIRINGER, (*Monatshefte f. Math. in. Physik*), V. XXIX (1918).

A este resultado se llega también en el estudio de las *integrales dobles singulares a núcleo positivo*, que reservamos para otra Nota.

8. La integral doble de Poisson está íntimamente ligada a la serie doble de Fourier. Vamos a expresar, en efecto la integral doble de Poisson en una serie doble de Fourier.

Se tiene

$$R\left[\frac{1}{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}}\right] = R\left[\sum_0^{\infty} r^n e^{i n (\alpha - \theta)}\right] = \sum_0^{\infty} r^n \cos n (\alpha - \theta)$$

y para $0 \leq r < 1$ fijo, esta serie converge absoluta y uniformemente respecto de α . Del mismo modo

$$R\left[\frac{1}{1 - r' e^{i(\alpha' - \theta')}}\right] = \sum_0^{\infty} r'^m \cos m (\alpha' - \theta').$$

para

$$0 \leq r' < 1.$$

Substituyendo estos valores en la integral doble

$$f(r, \theta; r', \theta') = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \beta) R\left[\frac{1}{1 - r e^{i(\alpha - \theta)}} - \frac{1}{2}\right] \\ R\left[\frac{1}{1 - r' e^{i(\alpha' - \theta')}} - \frac{1}{2}\right] d\alpha d\beta$$

considerada en el número (5), resulta

$$f(r, \theta; r', \theta') = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \beta) \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} r^n \cos n (\alpha - \theta)\right] \\ \left[\frac{1}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} r'^m \cos m (\alpha' - \theta')\right] d\alpha d\beta.$$

Además, se tiene

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2} + \sum_1^{\infty} r^n \cos n (\alpha - \theta) \right] \left[\frac{1}{2} + \sum_1^{\infty} r'^m \cos m (\alpha' - \theta') \right] = \\ & = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} r^n \cos n (\alpha - \theta) + \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} r'^m \cos m (\alpha' - \theta') + \\ & \quad + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} r^n r'^m \cos n (\alpha - \theta) \cos m (\alpha' - \theta') \end{aligned}$$

y las series que resultan son absolutamente convergentes; por tanto, se tiene

$$\begin{aligned} f(r, \theta; r', \theta') &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') d\alpha d\alpha' + \\ &+ \sum_1^{\infty} r^n \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos n (\alpha - \theta) d\alpha d\alpha' + \\ &+ \sum_1^{\infty} r'^m \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos m (\alpha' - \theta') d\alpha d\alpha' + \\ &+ \sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} r^n r'^m \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos n (\alpha - \theta) \cos m (\alpha' - \theta') d\alpha d\alpha' \end{aligned}$$

Es decir, la serie doble de Fourier

$$f(r, \theta; r', \theta') = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} B_{n,m}(\theta, \theta') \cdot r^n r'^m \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} B_{0,0} &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') d\alpha d\alpha' \\ B_{n,0} &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos n (\alpha - \theta) d\alpha d\alpha' \\ &\quad (n = 1, 2, \dots) \\ B_{0,m} &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos m (\alpha' - \theta') d\alpha d\alpha' \\ &\quad (m = 1, 2, \dots) \\ B_{n,m} &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha, \alpha') \cos n (\alpha - \theta) \cos m (\alpha' - \theta') d\alpha d\alpha' \\ &\quad \left(\begin{array}{l} n = 1, 2, \dots \\ m = 1, 2, \dots \end{array} \right) \end{aligned}$$

La fórmula (1) es válida en todo punto interior del sistema de círculos de radios uno. Si la serie doble de Fourier de la función $f(\alpha, \alpha')$ es convergente acotadamente para un valor de α y de α' , la igualdad subsiste para $r = 1$, $\theta = \alpha$, $r' = 1$, $\theta' = \alpha'$.

En efecto, hemos visto que

$$\lim_{r, r' \rightarrow 1} F = f(\theta, \theta'),$$

mientras que según el teorema de Hardy-Bronwich⁽¹⁾, el límite de la serie doble para $(r, r') \rightarrow 1$

$$\sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} B_{n,m} r^n \cdot r'^m,$$

es igual a la suma de la serie doble que se obtiene poniendo: $r = r' = 1$, $\theta = \alpha$, $\theta' = \alpha'$.

En su Tesis, M. W. Küstermann⁽²⁾ deduce inversamente la integral doble de Poisson de la serie doble de Fourier y prueba la extensión del teorema de Schwarz.

9. En una memoria en curso de publicación, sobre la sumabilidad de la serie doble de Fourier y de la serie doble de Dirichlet con el método de sumación de Poisson, que hemos estudiado en otro lugar, se prueban, la extensión de los teoremas de Poisson y de Schwartz antes considerados, tomando el doble límite *no radialmente*, sino *por caminos de Stolz*.

También será motivo de otra Nota, el estudio de la integral doble de Poisson-Stieljes análoga a la integral simple de Poisson-Stieljes

$$u(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos(\theta - \varphi)} d\sigma(\theta).$$

Estas últimas han sido recientemente motivo de interesantes investigaciones.

⁽¹⁾ *Proc. Lond. Math. Soc.* (1903).

⁽²⁾ W. Küstermann, *Inaugural-Dissertation* (1913).

SOBRE LOS DESARROLLOS EN SERIE DE POLINOMIOS ORTOGONALES DE VARIAS VARIABLES CUMPLIENDO LA CONDICION DE CONVERGENCIA EN MEDIA (*)

POR

FERNANDO L. GASPAR

Instituto de Estadística - Facultad de Ciencias Económicas
Universidad Nacional del Litoral

RÉSUMÉ

On efectue le développement d'une fonction $f(x, y)$ de carré intégrable, dans le domaine D dans lequel elle est défini, en série de polynomes orthogonaux de deux variables.

Les polynomes, sont orthogonaux avec une fonction de pondération qui, dans le domaine D , est toujours positive.

Le domaine, dans ce cas, peut être fini ou infini.

Les coefficients du développement se calculent de telle manière que, l'erreur intégrale quadratique, soit minime et cette condition est celle que l'on nomme de convergence en moyenne, ce qui, en aucun cas, signifie une convergence ponctuelle.

On considère l'extension pour le cas de n variables ($n > 2$).

1. En un trabajo recientemente publicado (1) hemos definido un sistema $\{W_{r,s}(x, y)\}$ de polinomios de dos variables que, en

(*) En una próxima publicación, nos proponemos hacer una exposición, orgánica y de conjunto, sobre la teoría de la ortogonalidad en varias variables que, en notas separadas, venimos desarrollando, la que completaremos tratando cuestiones importantes que aun no han sido consideradas y desarrollando otras que, apenas, hemos dejado esbozadas en lo publicado.

Dicha exposición abarcará el caso ponderado y el sin ponderar. Mostraremos, en ella, cómo nuestra concepción de estas funciones, como funciones de los momentos y su definición por determinantes, es de una generalidad tal que permite abordarlas en el campo continuo y también en el discontinuo, de tanta importancia en las aplicaciones prácticas, lo que, por los métodos clásicos, no es posible. Agregaremos una bibliografía completa, sobre la materia, a partir de HERMITE y sus continuadores, en forma que permita apreciar el pequeño aporte que, con nuestro modesto esfuerzo, está en nuestra intención procurar a esta rama del análisis.

F. L. G.

(1) GASPAR F. L., *La ortogonalidad sin ponderación. El problema de Hermite*, en « Anales de la Soc. Cient. Arg. », Septiembre de 1937, E. III, T. CXXIV, Págs. 176-193.

un dominio finito D , cumplen la siguiente condición de ortogonalidad:

$$\iint_D W_{r,s}(x,y) W_{m,n}(x,y) dx dy = \varepsilon_{r,s/m,n}$$

Siendo el sistema $\{W_{r,s}(x,y)\}$ ortogonal y normal, con el símbolo $\varepsilon_{r,s/m,n}$ se expresa

$$\varepsilon_{r,s/m,n} \begin{cases} = 0 & r, s \neq m, n \\ = 1 & r, s = m, n \end{cases}$$

es decir, que la integral se anula cuando cualquiera de los dos sub-índices, o ambos, son diferentes.

La definida, es la condición de ortogonalidad estricta o sin ponderación.

Si se desarrolla una función $f(x,y)$, de cuadrado integrable en D , en serie de $W_{r,s}(x,y)$, se tiene:

$$f(x,y) \cong C_{0,0} W_{0,0}(x,y) + C_{1,0} W_{1,0}(x,y) + \dots + C_{m,n} W_{m,n}(x,y) + \dots$$

La sucesión $\{C_{r,s}\}$ es la de los coeficientes de Fourier de $f(x,y)$ respecto del sistema $\{W_{r,s}(x,y)\}$ coeficientes que, como se sabe, hacían mínimo el error integral cuadrático

$$\iint_D [f(x,y) - S_{m,n}(x,y)]^2 dx dy$$

donde

$$S_{m,n}(x,y) = C_{0,0} W_{0,0}(x,y) + C_{1,0} W_{1,0}(x,y) + \dots + C_{m,n} W_{m,n}(x,y)$$

En este caso, la sucesión $\{S_{m,n}(x,y)\}$ converge, en media, hacia $f(x,y)$.

2. En el caso de ortogonalidad ponderada, una sucesión de polinomios $\{\lambda_{r,s}(x,y)\}$ forman un sistema ortogonal y normal respecto de una función $F(x,y)$ definida en un dominio, que puede ser finito o infinito, si se verifica:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int F(x,y) \lambda_{r,s}(x,y) \lambda_{m,n}(x,y) dx dy = \varepsilon_{r,s/m,n}$$

Si el dominio fuera finito, la función $F(x, y)$ se consideraría nula fuera del contorno que lo limita y debe ser $F(x, y) > 0$, en dicho dominio.

En otro trabajo ⁽¹⁾ hemos definido los polinomios $\lambda_{r,s}(x, y)$ ortogonales respecto de la función de Bravais, que designamos por $B(x, y)$ y hemos desarrollado una función de dos variables $f(x, y)$ en serie de dichos polinomios, con la función de Bravais, como función de primera aproximación, de la siguiente manera:

$$f(x, y) \cong B(x, y) [\Omega_{0,0} \lambda_{0,0}(x, y) + \Omega_{1,0} \lambda_{1,0}(x, y) + \Omega_{0,1} \lambda_{0,1}(x, y) + \Omega_{2,0} \lambda_{2,0}(x, y) + \dots + \Omega_{r,s} \lambda_{r,s}(x, y) + \dots] \quad [1]$$

Siendo el sistema $\{\lambda_{r,s}(x, y)\}$ ortogonal y normal, los coeficientes $\Omega_{r,s}$ están definidos así:

$$\Omega_{r,s} = \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \lambda_{r,s}(x, y) dx dy \quad [2]$$

lo que resulta, por la propiedad de ortogonalidad de dichos polinomios, multiplicando ambos miembros de la fórmula [1] por $\lambda_{r,s}(x, y)$ e integrando.

Al ser

$$S_{m,n}(x, y) = B(x, y) [\Omega_{0,0} \lambda_{0,0}(x, y) + \Omega_{1,0} \lambda_{1,0}(x, y) + \dots + \Omega_{m,n} \lambda_{m,n}(x, y)]$$

los coeficientes $\Omega_{r,s}$ calculados según la fórmula [2] no hacen mínimo el error integral cuadrático

$$\int \int_{-\infty}^{+\infty} [f(x, y) - S_{m,n}(x, y)]^2 dx dy$$

(1) GASPARD, F. L., *Sobre los polinomios ortogonales a dos variables y generalización de la superficie de Bravais*, en « Anales de la Soc. Cient. Arg. », Febrero 1936, E. II, T. CXXI, págs. 74-96.

Dichos coeficientes hacen, en cambio, mínimo el error dado por la siguiente fórmula:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{f(x,y)}{\sqrt{B(x,y)}}-\sqrt{B(x,y)}\left[\Omega_{0,0}\lambda_{0,0}(x,y)+\right.\right. \\ \left.\left.+\dots+\Omega_{m,n}\lambda_{m,n}(x,y)\right]\right\}^2dx dy$$

la que, al ser la función de Bravais, en su forma reducida:

$$B(x,y)=\frac{1}{2\pi\sqrt{1-r^2}}e^{-\frac{1}{2(1-r^2)}(x^2-2rxy+y^2)}$$

también puede ser escrita así:

$$2\pi\sqrt{1-r^2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{1}{2(1-r^2)}(x^2-2rxy+y^2)}[f(x,y)-S_{m,n}(x,y)]^2dx dy$$

y esto no es otra cosa que la expresión del error integral cuadrático con el factor de ponderación

$$\frac{1}{B(x,y)}=2\pi\sqrt{1-r^2}e^{\frac{1}{2(1-r^2)}(x^2-2rxy+y^2)}$$

Como $e^{\frac{1}{2(1-r^2)}(x^2-2rxy+y^2)}$ es creciente, resulta que, en esta medida del error, influyen preponderantemente los valores más alejados del origen.

3. Con el objeto de definir una función de dos variables $f(x,y)$ en serie de $\lambda_{r,s}(x,y)$, de manera tal, que sus coeficientes minimen el error integral cuadrático, con respecto a ese mismo desarrollo, lo hacemos así:

$$f(x,y)\cong\sqrt{B(x,y)}\left[\gamma_{0,0}\lambda_{0,0}(x,y)+\gamma_{1,0}\lambda_{1,0}(x,y)+\right. \\ \left.+\dots+\gamma_{r,s}\lambda_{r,s}(x,y)+\dots\right] \quad [3]$$

Ahora, para calcular un coeficiente $\gamma_{r,s}$, se multiplican ambos miembros de la expresión anterior por $\sqrt{B(x,y)}\lambda_{r,s}(x,y)$, y se integra.

Al ser el sistema $\{\lambda_{r,s}(x, y)\}$ ortogonal y normal, respecto de $B(x, y)$, resulta:

$$\gamma_{r,s} = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \sqrt{B(x, y)} \lambda_{r,s}(x, y) dx dy \quad [4]$$

Siendo

$$\sigma_{m,n}(x, y) = \sqrt{B(x, y)} [\gamma_{0,0} \lambda_{0,0}(x, y) + \dots + \gamma_{m,n} \lambda_{m,n}(x, y)]$$

los coeficientes $\gamma_{r,s}$, calculados en la forma indicada, hacen mínimo el error

$$\delta_{m,n} = \iint_{-\infty}^{+\infty} [f(x, y) - \sigma_{m,n}(x, y)]^2 dx dy \quad [5]$$

4. $\delta_{m,n}$ es función de los coeficientes γ , y para que la condición de mínimo se cumpla, deberá verificarse:

$$\frac{\partial \delta_{m,n}}{\partial \gamma_{0,0}} = \frac{\partial \delta_{m,n}}{\partial \gamma_{1,0}} = \dots = \frac{\partial \delta_{m,n}}{\partial \gamma_{m,n}} = 0$$

En efecto, ejecutada la derivación para un $\gamma_{r,s}$ genérico, debe ser

$$\frac{\partial \delta_{m,n}}{\partial \gamma_{r,s}} = \iint_{-\infty}^{+\infty} [f(x, y) - \sigma_{m,n}(x, y)] \sqrt{B(x, y)} \lambda_{r,s}(x, y) dx dy = 0$$

Separando integrales y teniendo en cuenta la propiedad de ortogonalidad de los $\lambda_{r,s}(x, y)$ resulta

$$\begin{aligned} & \iint_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \sqrt{B(x, y)} \lambda_{r,s}(x, y) dx dy = \\ & = \gamma_{r,s} \iint_{-\infty}^{+\infty} B(x, y) \lambda_{r,s}^2(x, y) dx dy \end{aligned}$$

Siendo el sistema $\{\lambda_{r,s}(x,y)\}$ ortogonal y normal, respecto de $B(x,y)$, la integral que figura en el segundo miembro, vale la unidad, es decir, se ha recaído en la fórmula [4], que define a dichos coeficientes.

Ahora sí, la condición de mínimo que expresa $\delta_{m,n}$ y define la fórmula [5] permite decir que la sucesión $\{\sigma_{m,n}(x,y)\}$ converge, en media, hacia $f(x,y)$, lo que en forma alguna significa una convergencia puntual.

5. Si hacemos

$$\Phi_{r,s}(x,y) = \sqrt{B(x,y)} \lambda_{r,s}(x,y)$$

el desarrollo dado por la fórmula [3] toma esta forma

$$f(x,y) \cong \gamma_{0,0} \Phi_{0,0}(x,y) + \dots + \gamma_{r,s} \Phi_{r,s}(x,y) + \dots$$

donde

$$\gamma_{r,s} = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(x,y) \Phi_{r,s}(x,y) dx dy$$

es decir, que la sucesión $\{\gamma_{r,s}\}$ es la de los coeficientes de Fourier de $f(x,y)$ respecto del sistema $\{\Phi_{r,s}(x,y)\}$ siendo

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{r,s}(x,y) \Phi_{m,n}(x,y) dx dy = \varepsilon_{r,s/m,n}$$

El sistema de funciones (no ya de polinomios) $\{\Phi_{r,s}(x,y)\}$ es ortogonal y normal, en sentido estricto.

6. La extensión para el caso de n variables ($n > 2$), no ofrece dificultad alguna: si $\{W_{r,s,\dots,t}(x,y,\dots,z)\}$ es un sistema de polinomios, ortogonal y normal respecto de una función $F(x,y,\dots,z)$, definida en un dominio D , finito o infinito, en todo punto del cual

es $F(x, y, \dots, z) > 0$, el desarrollo de una función $f(x, y, \dots, z)$, de cuadrado integrable en D , será de esta forma:

$$f(x, y, \dots, z) \cong \sqrt{F(x, y, \dots, z)} \sum_r \sum_s \dots \sum_t A_{r, s, \dots, t} W_{r, s, \dots, t}(x, y, \dots, z)$$

donde poniendo:

$$\Phi_{r, s, \dots, t}(x, y, \dots, z) = \sqrt{F(x, y, \dots, z)} W_{r, s, \dots, t}(x, y, \dots, z)$$

las constantes $A_{r, s, \dots, t}$ son los coeficientes de Fourier de $f(x, y, \dots, z)$ respecto del sistema $\{\Phi_{r, s, \dots, t}(x, y, \dots, z)\}$.

7. El método es de aplicación, inmediata, para la definición analítica de las superficies de frecuencias experimentales ⁽¹⁾ dentro de nuestro concepto de la función de primera aproximación, como una función de probabilidad de dos variables, en relación estocástica.

(1) GASPAR, F. L., *La función de primera aproximación y la definición analítica de las superficies de frecuencias experimentales*, en « Anales de la Sociedad Científica Argentina », Enero de 1937, E. I, T. CXXIII, págs. 39-46.

LOS POTENCIALES DE EXCITACION DEL ATOMO DE Kr

POR ERNESTO SABATO

LAS INVESTIGACIONES REALIZADAS HASTA EL PRESENTE. — Por métodos eléctricos, pocos trabajos han sido llevados a cabo.

En 1923, H. Sporer ⁽¹⁾ investiga el recorrido de electrones a través de los gases nobles y encuentra, mediante el método de Hertz, curvas que para el Kr ofrecen máximos en 8.4 y 9.6 volts, hallando como potencial de ionización un valor que oscila entre 12 y 13 volts.

Simultáneamente, Dejardin ⁽²⁾ encuentra por el método de choque un punto crítico que atribuye a una línea de resonancia para 9.8 volts, un primer potencial de ionización para 12.7 y un segundo para 28.2 volts.

Por fin, G. Hertz y Kloppers ⁽³⁾ encuentran como potenciales de excitación los valores 9.9, 10.5, 11.5 y 12.1. Como potencial de ionización obtiene el valor 123.

La investigación espectroscópica es mucho más amplia y completa, comenzando con el trabajo de Ramsay y Travers ⁽⁴⁾. Posteriormente, los trabajos más sistemáticos se deben a Meggers y sus colaboradores del Bureau of Standards. En 1929 presentan ⁽⁵⁾ un análisis completo y una reseña de todo lo concerniente al primer espectro del Kr, complementándola en 1931 y 1933 ⁽⁶⁾ con nuevas contribuciones a la clasificación de las series y dando una tabla de todos los términos identificados hasta ese momento. Además calculan como potencial de ionización el valor 13.93 volts.

Particularmente interesantes para nuestros fines son las investigaciones realizadas en el ultravioleta lejano. El primer trabajo im-

(1) SPONER: *Zeit. f. Phy.*, 1923, 81, 249.

(2) DEJARDIN: *Comp. Rend.*, 1923, 176, 894.

(3) HERTZ y KLOPPERS: *Zeit. f. Phy.*, 1925, 31, 463.

(4) RAMSAY y TRAVERS: *Proc. Roy. Soc.*, 1898, 63, 405.

(5) MEGGERS, DE BRUIN y HUMPHREYS: *B. of St.*, 1929, 3, 129.

(6) MEGGERS, DE BRUIN y HUMPHREYS: *B. of St.*, 1931, 7, 643.

(7) MEGGERS y HUMPHREYS: *B. of St.*, 1933, 10, 427.

portante es el de G. Hertz y Abbink ⁽⁸⁾, quienes encuentran dos líneas de resonancia de longitudes 1235.8 Å y 1164.9 Å; los potenciales correspondientes son 9.99 y 10.60 respectivamente, en buen acuerdo con los obtenidos eléctricamente por Hertz y Kloppers.

En 1926, Taylor encuentra ⁽⁹⁾ las siguientes líneas:

1235.87
1164.90
1074.52
1067.11
1051.97
1041.38
1003.46

En 1928, Dorgelo y Abbink ⁽¹⁰⁾ encuentran las siguientes:

1235.85
1164.90
1134.89
1134.15
1003.54
1001.09
963.36
953.42
945.43

y considera que las líneas

1074.52
1067.11
1051.97
1041.38

atribuidas al Kr por Taylor pertenecen en realidad al X. Finalmente calcula para el potencial de ionización el valor 13.9 volts.

El último trabajo que conocemos es el de Beutler ⁽¹¹⁾, quien estudia el espectro de absorción de los gases nobles en el ultravioleta lejano.

⁽⁸⁾ HERTZ y ABBINK: *Naturw.*, 1926, 14, 648.

⁽⁹⁾ TAYLOR: *Proc. Nat. Acad. Am.*, 1926, 12, 658.

⁽¹⁰⁾ DORGELO y ABBINK: *Zeit. f. Phy.*, 1928, 47, 221.

⁽¹¹⁾ BEUTLER: *Zeit. f. Phy.*, 1935, 93, 177.

En este trabajo, Beutler encuentra, para las series de absorción del ultravioleta lejano, los límites

	885.63 Å
y	845.41 Å
o en volts	
	13.93
y	14.59

que corresponden al nivel fundamental del Kr II, constituido por los términos

$$^2P_{1/2} \text{ y } ^2P_{3/2}$$

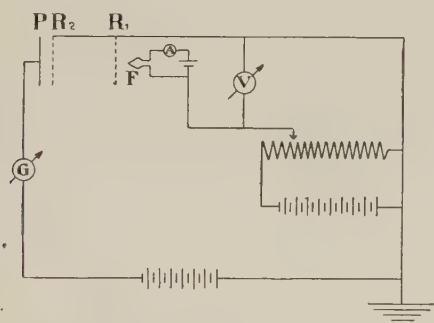


FIG. 1

INSTALACIÓN Y MÉTODOS EMPLEADOS POR NOSOTROS. — La investigación ha sido llevada a cabo mediante los dos métodos eléctricos conocidos:

1º El método directo de Franck y Hertz.

2º El método fotoeléctrico.

La instalación utilizada está esquematizada en la figura adjunta. Los electrones son arrancados del filamento F que es puesto incandescente mediante corriente eléctrica; luego son acelerados por un potencial negativo V que puede variarse a voluntad mediante un potenciómetro. Entre las redes R_1 y R_2 los electrones se mueven por inercia, pues ambas están unidas a tierra; con ello se ofrece un amplio campo de choque a velocidad uniforme; además, el uso de las dos redes tiene la ventaja de que permite investigar por encima del potencial de ionización sin que los efectos de la misma se

dejen sentir sensiblemente, ya que, no habiendo entre las redes caída de potencial, los iones positivos formados no son atraídos hacia la placa P y tienen tiempo de recombinarse. En todo caso, los iones que pueden llegar a P son los formados entre R_2 y P , que forman una pequeña proporción.

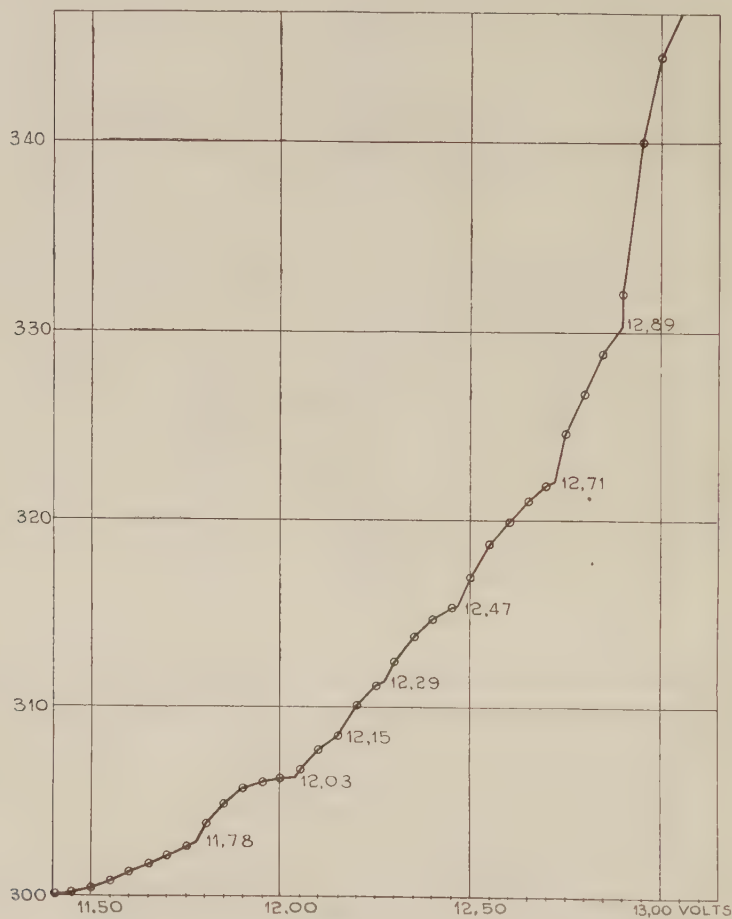


FIG. 2 a

Entre R_2 y P existe un potencial negativo que en el método directo es pequeño (alrededor de medio volt) y relativamente grande en el fotoeléctrico (por ejemplo, 40 volts).

El tubo de choque empleado por nosotros ha sido el utilizado ya en otras investigaciones análogas hechas en este mismo instituto. Es digno de mención el hecho de que la punta del filamento de

platino-iridio fué afinada para lograr así un punto de alta temperatura y como consecuencia una emisión casi puntiforme.

Para lograr potenciales definidos hemos tenido especial cuidado

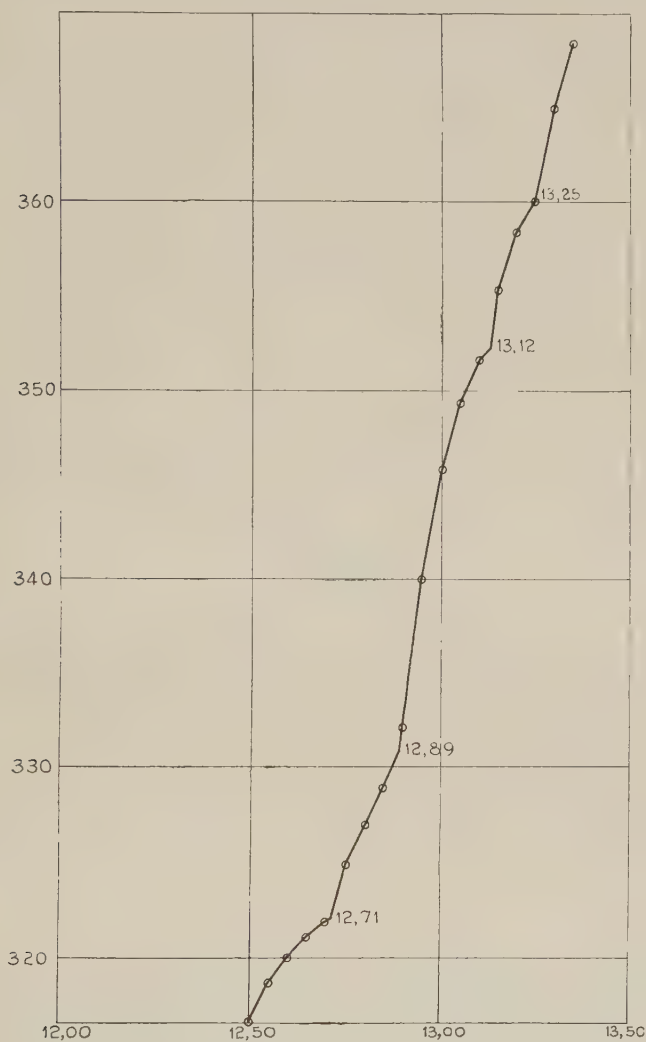


FIG. 2 b

con las aislaciones. Para ello hemos utilizado, como aisladores de los conductores, soportes de madera recubiertos de azufre, poniendo las llaves e instrumentos de medida sobre ebonita.

Antes de colocar el tubo de choque en la instalación se lo calentó

durante varios días a 400°C , a fin de desengrasarlo perfectamente; una vez colocado en la instalación se mantuvo el vacío durante dos o tres días, calentando también las partes de aquélla que pudieran tener mayor cantidad de gas ocluido.

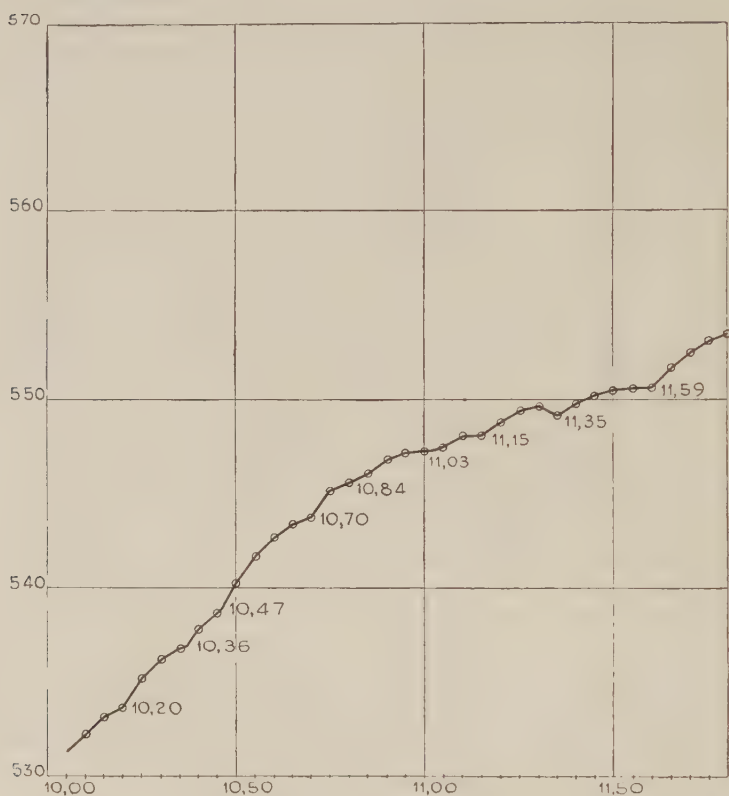


FIG. 3 a

LAS MEDIDAS. — Hemos hecho gran número de curvas, siguiendo los dos métodos eléctricos, variando el potencial acelerador de a cinco centésimos de volt, utilizando presiones que iban desde 0.10 mm hasta 0.40, con intensidades de corriente en el filamento variables entre 1.3 y 1.5 amperes. Esto último tiene importancia, por cuanto la probabilidad de transición depende de la carga espacial.

El Kr era de la fábrica *Griesogen*, de Alemania, la cual lo garantiza como 100 % puro. Fué renovado repetidas veces, a fin de lavar toda la tubuladura e impedir un enriquecimiento sensible

con gases de la atmósfera. Por otra parte, y a fin de evitar el pasaje de Hg desde la bomba, las medidas se realizaron siempre con aire líquido en trampas *ad-hoc*. Antes de comenzar las medidas se dejaba actuar el aire líquido durante unas diez horas.

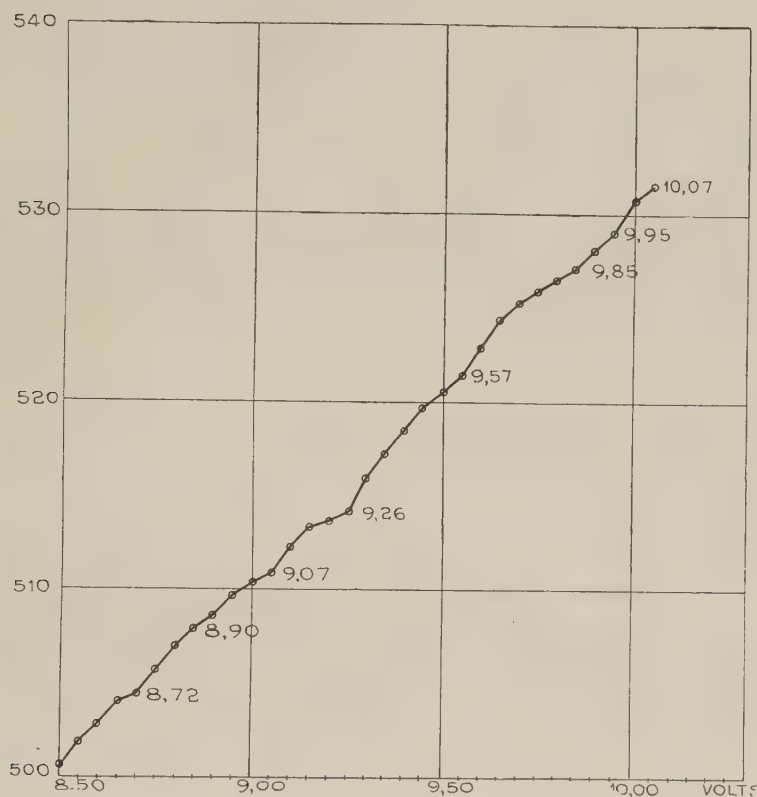


FIG. 3 b

LAS CORRECCIONES. — Son conocidas las diferentes causas de error que afectan a los métodos eléctricos. Una de las más importantes es que a lo largo del filamento se produce una caída de tensión del orden del volt, de manera que los electrones saldrían con diversa velocidad, según su punto de partida sobre el filamento. Este error puede reducirse bastante procediendo de la siguiente forma: En primer lugar, afinando el vértice del filamento se obtiene en él un punto de temperatura relativamente muy alta y con ello una emisión de electrones casi puntiformes; además, al filamento se le da la

forma de una V con el vértice vuelto hacia las redes, con lo cual la fuerza eléctrica es mucho mayor en el vértice que en los demás puntos.

La corrección global del tubo se ha hecho con la línea

$$1S - 2p_2$$

del Hg, que corresponde al potencial 4.86 volts, resultando así

$$\Delta V = + 1.30 \text{ volts}$$

Además es posible calcularla también mediante el primer potencial de resonancia del Kr que es de 9.99 según las investigaciones ópticas y de 8.67 en nuestras curvas.

La corrección varía en el orden de los centésimos con la temperatura del filamento y la presión del gas.

LOS RESULTADOS CORREGIDOS.— De acuerdo con la corrección global, hemos obtenido los potenciales críticos que consignamos a continuación.

Método directo: 9.97; 10.20; 10.40; 10.60; 10.89; 11.13; 11.24; 11.40; 11.50; 11.61; 11.77; 11.98; 12.20; 12.30; 12.40; 12.62; 12.71; 12.85; 13.13; 13.31; 13.52; 13.71; 14.06; 14.30; 14.50;

Método fotoeléctrico: 12.80; 13.13; 13.33; 13.45; 13.59; 13.77; 14.01; 14.22; 14.42; 14.55.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.— En la tabla I damos un cuadro de nuestros resultados, con las transiciones ópticas correspondientes.

Las líneas con ? han sido observadas por Dorgelo y Abbink en el espectro del Kr.

Desde el potencial 12.80, los valores anotados son los obtenidos mediante el método fotoeléctrico, que consideramos más sensible.

Como se ve, hay nueve potenciales encontrados eléctricamente a los que no corresponden líneas ópticas. Estos potenciales pueden corresponder a transiciones prohibidas, que aparecen en nuestro caso gracias a la perturbación eléctrica. Con esta idea hemos calculado, a partir de la tabla de términos dada por Meggers y Humphreys, las transiciones que podrían dar origen a esos potenciales. Hemos construido así la tabla II.

TABLA I

Int.	Ópticamente				Pot.	Obs.
	λ	ν	Combinación	Pot. calc.	obs.	
30	1235.85	80916	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^55S_4$	9.99	9.97	muy intenso
	—	—	—	—	10.20	débil
	1177.7 ?	84911	—	10.48	10.40	»
20	1164.88	85846	$(4p)^{61}S_0 - (3p)^55S_2$	10.60	10.60	muy intenso
3	1134.89	88114	—	10.88	10.89	
	—	—	—	—	11.13	
	—	—	—	—	11.24	
	—	—	—	—	11.40	
	10.66.7 ?	93747	—	11.57	11.50	intenso
	—	—	—	—	11.61	»
	—	—	—	—	11.77	»
	—	—	—	—	11.98	»
5	1003.54	99647	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}4d_2$	12.30	12.30	»
	1001.09	99891	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}6S_4$	12.3	12.40	
	980.7 ?	—	—	12.59	12.62	
	—	—	—	—	12.71	intenso
2	963.36	103803	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}7d_5$	12.81	12.80	»
3	945.43	105772	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}7S_4$	13.06	13.13	»
	923.70	108260	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}6d_2$	13.16	13.33	»
	922.64	108385	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}8S_4$	13.38	13.45	
	1910.75	109800	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}9S_4$	13.55	13.59	intenso
	899.74	111143	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{53/2}11S_4$	13.72	13.77	»
	885.63	112914	1° ionización del Kr I	13.93	14.01	muy intenso
	869.5	115010	$(4p)^{61}S_0 - (4p)^{51/2}9S_1$	14.20	14.22	
	858.17	116527	$(4p)^{61}S_0 - (3p)^{51/2}11S_2$	14.39	14.42	
	845.41	118285	2° ionización del Kr I	14.55	14.55	intenso

TABLA II

Combinación	ν calc.	λ calc.	Pot. calc.	Pot. obs.
$P_0 - 2P_{10}$	91168	1096.88	11.25	11.24
$P_0 - 2P_9$	92294	1083.49	11.39	11.40
$P_0 - 2P_7$	92964	1075.69	11.48	11.50
$P_0 - 1S_8$	95191	1050.52	11.75	11.77
$P_0 - 2P_4$	97595	1024.64	12.05	11.98
$P_0 - 2P_2$	97944	1020.99	12.09	12.10
$P_0 - 3P_7$	103313	967.93	12.75	12.71

Restarían los potenciales 10.20; 11.13; 10.40; 10.89; 11.61; 12.62. Los cuatro últimos tienen líneas correspondientes en el ultravioleta observadas por Dorgelo y Abbink. pero aún no han podido ser clasificadas.

CONCLUSIONES GENERALES. — 1° Hemos hallado los potenciales críticos del Kr por los dos métodos eléctrico, encontrando 27.

2° Catorce de ellos corresponden a transiciones ópticas conocidas y clasificadas. El resto no tiene correspondencia con líneas observadas o clasificadas: Cinco potenciales se las puede correlacionar con transiciones caculadas en base a la tabla de términos; otros cuatro corresponden a líneas observadas pero no clasificadas; por último hay dos a los cuales no corresponden líneas observadas ni combinaciones posibles entre términos.

3° Finalmente, hemos hallado potenciales por encima del valor 14.05, los que se explican teniendo en cuenta que el Kr neutro tiene dos límites de series en el ultravioleta lejano, correspondientes al nivel fundamental del Kr II, que es un doblete.

Al dar por terminada esta memoria, deseo dejar constancia de mi sincero agradecimiento al Dr. Ramón G. Loyarte, por haberme sugerido el tema de investigación y por haberme guiado y alentado continuamente en el curso de ella.

INSTITUTO DE FISICA DE LA UNIVERSIDAD

La Plata, octubre de 1936.

EL DOBLE TRIODO PARA POTENCIOMETRIA Y DETERMINACIONES CON ELECTRODO DE VIDRIO

POR REINALDO VANOSSI

Recientemente nos hemos ocupado de la aplicación del tipo de válvula electrónica « doble tríodo », como base de un voltímetro para análisis potenciométricos en general, introducido por primera vez por Hiltner mediante el empleo de la válvula alemana NZ 420; luego aplicado por algunos autores norteamericanos con válvulas de esta procedencia y finalmente por nosotros con la válvula 19 de distintas marcas comerciales.

En esa oportunidad, aparte de tratar los detalles referentes a construcción y aplicaciones del sencillo aparato, nos hemos referido al empleo de una serie de tres pilas patrón (Obata: 0.1419 V; Ohlm: 0.6718 V, y Weston: 1.0183 V) adaptadas al aparato y que permiten, mediante serie u oposición, obtener un conjunto de f. e. m. para calibrar la válvula, y así, prescindir del empleo de un potenciómetro adicional, para el caso de que se aplique el voltímetro a mediciones directas de f. e. m., de pilas de menos de $1\text{ M}\Omega$ de resistencia.

Por razones inherentes al tipo de válvulas que tratamos, no se pueden hacer determinaciones, con el aparato indicado, con pilas de alta resistencia interna, como son las construídas sobre la base del electrodo de vidrio, en las cuales esa resistencia comúnmente está en el campo de los mega Ohms; en estos casos, el equilibrio entre los dos tríodos de la válvula se altera por la sola introducción de esa alta resistencia y la sensibilidad de la curva I_a/V_g disminuye, proporcionalmente, en cierto grado, con el aumento de la resistencia de la pila.

En el deseo de poder disponer de un aparato, para aplicación general, de construcción simple y funcionamiento preciso, dentro de la aproximación exigible en procesos analíticos, hemos buscado la solución, que lo adaptara a las mediciones de pilas con electrodo de vidrio de cualquier resistencia interna. Ella se satisface aplicando el principio de la descarga de un condensador sobre las dos grillas

del doble trío, lo que produce, con amplificación, un impulso en el galvanómetro o miliamperímetro colocado en el circuito anódico, siempre que el condensador, por acción de la carga de un sistema formado por un potenciómetro en oposición a la pila a medir, esté en desequilibrio respecto del sistema de la doble grilla de la válvula. El impulso es relativamente proporcional al valor del indicado desequilibrio, lo que permitiría un método balístico, directo, pero siempre se ha de preferir, por múltiples razones, aplicar este principio como método de « cero », es decir dando al potenciómetro un valor equivalente al de la pila, en cuyo caso límite no se producirá impulso en el galvanómetro anódico.

De los métodos para medir f. e. m. de pilas de alta resistencia resulta sencillo y accesible el que se funda en el empleo de un condensador, un sistema « potenciómetro-pila », o la pila directamente, y un galvanómetro balístico; su único inconveniente es la alta sensibilidad exigible al galvanómetro.

Ha sido aplicado, entre otros, por Beans y Oakes ⁽¹⁾ para determinaciones de pH en agua pura, mediante electrodo de hidrógeno y calibrando los impulsos del galvanómetro por aplicaciones de distintas f. e. m.; Brown ⁽⁵⁾ emplea esta técnica para pilas de alta resistencia; Jones y Kaplan ⁽⁹⁾ operan por oposición, con condensador de papel de 44 micro F; Dole ⁽⁶⁾ aplica el dispositivo de los dos autores anteriores al caso de electrodos de vidrio y demuestra la no polarización de las pilas por empleo de este método. Estos autores operan, a diferencia de Beans y Oakes, disponiendo en oposición la pila a medir con un potenciómetro; por otra parte un método semi-balístico ha sido propuesto por Beans y Walden ⁽²⁾, llevando el potenciómetro a unos 10 mV del equilibrio, respecto de la pila, y determinando el valor final por la deflexión del galvanómetro previamente calibrado; este método ha sido aplicado, después, por Neuss y Rieman ⁽¹³⁾. Morton ^(11,12) emplea un método balístico directo, y Bennewitz y Kellner ⁽³⁾ se refieren, también, al método de cero (por oposición) y al balístico, calibrando el galvanómetro. Britton y Robinson ⁽⁴⁾ han determinado pK de ácidos, mediante electrodo de vidrio, por el método de cero.

De estas técnicas, la que se refiere al método de cero (por oposición exacta, mediante potenciómetro), es la más segura, pues que no exige un calibrado del galvanómetro, ni tener en cuenta la relación entre el tiempo de carga y la resistencia de la pila, ni la capacidad del condensador. En todo caso, los detalles referentes al método balístico directo pueden consultarse en los trabajos de Beans y Walden ⁽²⁾, Britton y Robinson ⁽⁴⁾ y Morton ⁽¹²⁾.

En nuestras determinaciones hemos adoptado este método con las precauciones propias, como base de control para las mediciones obtenidas con el aparato de doble tríodo construido de acuerdo con las indicaciones que se darán. Se empleó: una doble llave a palanca montada sobre parafina, para evitar pérdidas eléctricas, con las manijas aisladas mediante espesa capa de parafina o, también, con buen resultado, aisladas por tubitos de material silíceo de alta calidad dieléctrica; esta doble llave permite, por una parte, conectar el condensador al sistema de oposición « pila-potenciómetro », y por la otra, a un galvanómetro (« Mirravi », sensibilidad $2.2 \cdot 10^{-3}$ A, 1 mm/1 m, resistencia interna 70 ohms), de modo que, interpuesto el condensador en el medio, se puede cargar a éste y luego descargarlo sobre el galvanómetro. El condensador debe ser de alta calidad, no sólo desde el punto de vista de su aislación y resistencia interna, sino en particular relativamente libre de absorción y cargas residuales, lo que, en nuestro caso, se comprobó, porque después de 10 minutos de reposo, previa descarga, no dió desviación visible en el galvanómetro (los condensadores de papel, comunes, son completamente inservibles, por esta razón, y los de mica, tipo radiotelefónico, son sólo a veces utilizables, pues a menudo, dentro de los 10-20 seg., ya manifiestan carga residual, lo que imposibilita cargarlo, con el sistema a medir, durante mayor tiempo, con la consiguiente pérdida de aproximación).

Mediante C. de un micro F. y tiempo de carga, en el límite del equilibrio, de 60-100 seg. (y sólo algunos segundos, cuando el sistema pila-potenciómetro acusa algunas decenas de mV de desequilibrio), con electrodo de vidrio de unos 30 M ohms de resistencia, hemos obtenido aproximación de 0,5 mV (es decir, mejor que 0.01 pH); con electrodo de pocos M ohms, se puede alcanzar la décima de mV. En días de mucha humedad no se han notado anormalidades en la comparación con los datos obtenidos con el aparato a válvula, lo que se justifica pues que las fugas eléctricas externas en el electrodo de vidrio y condensador gravitan igualmente en las dos técnicas (por otra parte, mediante las precauciones de rigor, esas fugas se han limitado al mínimo).

Electrómetro a válvula « doble tríodo ». — El mismo principio anterior se ha aplicado en este caso, pero descargando el condensador sobre las dos grillas de la válvula. En consecuencia, si se tiene el aparato montado, según el circuito fundamental de Hiltner, para determinaciones de análisis potenciométrico, sólo será suficiente

agregar una llave (Q) que permita, por una parte, conectar las dos grillas al dispositivo que se empleará para mediciones directas de f. e. m. (X), y, por otra parte, a un nuevo dispositivo (Y) con la llave doble, de tipo semejante al empleado en el método directo a que hemos hecho referencia. Esta doble llave (K) permite conectar el condensador al sistema « pila-potenciómetro » o a las grillas.

Ante todo debe insistirse en el máximo cuidado en la aislación y, en particular, en la aislación del condensador respecto de las grillas. Como medio simple se puede emplear parafina neutra y limpia; igualmente conveniente es el material síliceo especial que existe en el comercio, aunque molesto para trabajarlo.

El empleo de un tríodo, tipo electrométrico (especial) en conjunción con un condensador, ha sido estudiado por Morton ⁽¹¹⁾, exigiendo, galvanómetro de relativamente alta sensibilidad; este autor también se refiere al empleo de los tríodos comunes, lo que no nos ha dado resultado aceptable. Hemingway y Arnow ⁽⁷⁾, han propuesto un circuito de dos válvulas tríodos (UX 240 o UX 222), y, más recientemente, otro con tres válvulas (77 y 85) ⁽⁸⁾, de alguna complicación para el operador no muy familiarizado con la técnica radiotelefónica.

Por nuestra parte, nos referiremos a las características de las partes fundamentales del aparato: Válvula, Condensador y Resistencia entre grillas; respecto de lo demás (potenciómetros anódicos, resistencia de protección, etc.), ha sido tratado en el anterior artículo ⁽¹⁴⁾.

Válvula. — Hemos ensayado el tipo 19 (Cunningham, Tung Sol, Saira) y el tipo B 21 (Gecovalve), con resultado semejante. Todas ellas son « doble tríodo » de calentamiento directo, $V_f:2V$. A pesar de que los diversos ejemplares ensayados no han acusado anomalías fundamentales, sin embargo algunos han mostrado cierta influencia a las acciones de capacidad y han exigido mayores precauciones de aislación. Para evitar complicaciones en la construcción del aparato (blindaje, etc.), conviene dar preferencia a válvulas de menor susceptibilidad, en este sentido.

Un voltaje de ánodo de 45 V, se ha demostrado apropiado; mayor voltaje, si bien aumenta algo la sensibilidad, disminuye la regularidad de funcionamiento y exige mayor aislación, etc. Por otra parte con 45 V (batería seca) la constancia en el equilibrio de los dos tríodos es elevada (por horas). Como instrumento de medida, en el circuito anódico se emplea un galvanómetro tipo balístico, o de baja resistencia, sensible, 1 div. a 1 microampere, pudiéndose emplear tam-

bién un miliamperímetro de baja resistencia y de sensibilidad semejante.

La válvula debe funcionar, cuando se la emplea para hacer las mediciones con condensador, en posición de equilibrio, es decir con el galvanómetro en cero, o cerca de él, pues en lugares alejados de ese punto aumenta la asimetría de las dos grillas, lo que conviene evitar. La conexión a tierra del polo negativo de la batería anódica (o de filamento), elimina la posibilidad de impulsos anormales en el galvanómetro; por lo tanto, es muy conveniente, sin que sea imprescindible, particularmente con algunos tipos de válvula.

Condensador (C). — En términos generales, conviene un valor de 0.05 a 0.2 micro F. (valor óptimo 0.1), de mica, alta aislación (más de 10^{10} ohms) y libre de cargas de absorción y de cargas residuales, dentro de cierto tiempo. Condensadores de menor capacidad, acusan poca sensibilidad, al decargarlos sobre las grillas; de mayor capacidad, exigen más tiempo de carga y pueden producir mayor « doble impulso » en el galvanómetro al efectuar la descarga; los del tipo de papel parafinado, debido a la absorción y a los residuos de carga, que se manifiestan casi inmediatamente, no sirven. Respecto de este factor, los condensadores comunes de mica de tipo radiotelefónico, pueden ser utilizados, siempre que las cargas residuales no se manifiesten antes del tiempo de carga a que debe someterse aquél cuando se está en las proximidades del equilibrio de potencial « potenciómetro-pila », que es cuando ese tiempo debe ser mayor: así, por ejemplo, para una resistencia del electrodo de vidrio de 20-30 megaohms, puede requerirse, en el límite, un período de carga de unos 10 seg. para una aproximación de 0.5 mV; y, proporcionalmente, menos para menor resistencia (y recíprocamente). De modo que para macroelectrodos de baja resistencia, los condensadores comunes son, en general, aprovechables; en cambio para microelectrodos, a menudo de alta resistencia, debe exigirse calidad superior, la que se determina, en cada caso, por un ensayo previo sobre la misma válvula. Por otra parte, se podrá operar, en todo caso, limitando el tiempo de carga de acuerdo con el período de no aparecimiento de las cargas residuales; pero entonces, disminuirá la aproximación de la medición.

Con los condensadores comunes, de mica, no hemos observado polarización de las pilas de electrodo de vidrio, lo que se justifica por la alta resistencia y la pequeña cantidad de electricidad de carga y de absorción del dieléctrico.

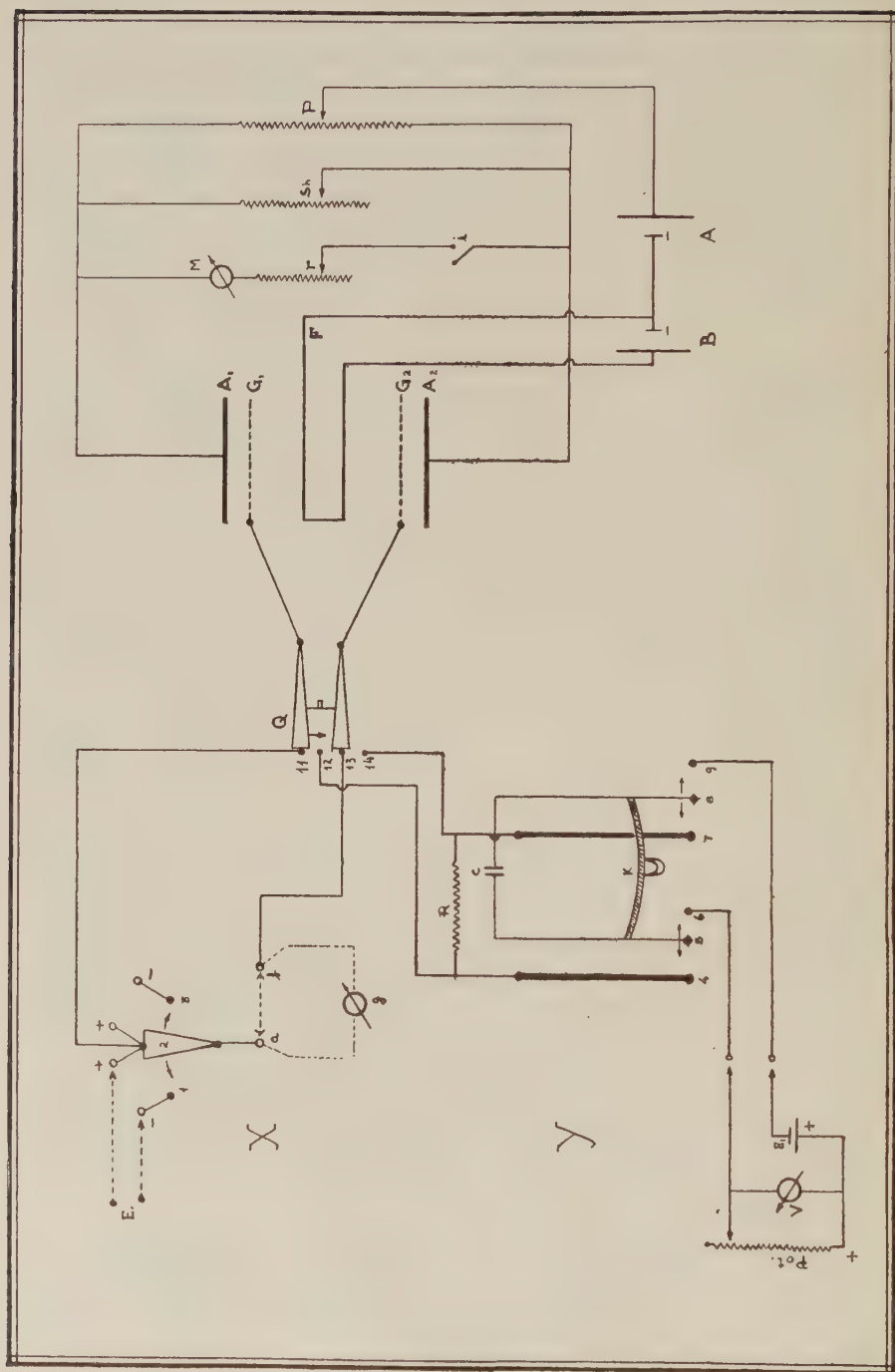


FIG. 1.

REFERENCIAS DE LA FIGURA 1

- A ; Batería anódica (Pila seca) 45-90 V.
 B ; Acumulador, 2 V.
 P ; Potenciómetro anódico 10.000 ohms (en una de las ramas existe, en serie, una resistencia de 500 y otra de 50 ohms para afinar cuando se opera con alto V_a).
 Sh ; Resistencias en serie de 25.000, 1000 y 200 ohms, para poder llevar I_a , del miliamperímetro o galvanómetro M , a un valor dado con aplicación de V_g . Puede ser innecesario pero permite mayor elasticidad de operación.
 r ; Resistencia protectora de M , 100.000 ohms.
 i ; Interruptor.
 M ; Miliamperímetro de 300 micro A , para potenciometría general; o Galvanómetro sensible a 1 micro A , para método balístico.
 A_1, A_2 ; Placas o ánodos del doble triodo; G_1, G_2 , grillas; F , filamento.
 Q ; Llave que permite conectar G_1 y G_2 , mediante los contactos 11 y 13 al dispositivo X , para operar en análisis potenciométricos y mediciones directas de *f.e.m.*; y mediante 12 y 14 al dispositivo Y , para operar por el método balístico.
 X ; Material de zócalo de alta aislación. Los polos de las pilas a estudiar E , se conectan en 2 y en 1 ó 3; estando la palanca 2 en la posición de la figura la pila no actúan sobre grillas, pero sí lo hacen si se desplaza instantáneamente hacia 1 ó 3, donde están enchufados los polos contrarios de esas pilas.
 Si no se desea medir I_g , se une por un puente, a y b .
 g ; Galvanómetro sensible 10^{-9} A o más, sólo utilizable en casos especiales, en que se mide I_g .
 Y ; Material de zócalo de alta aislación. El sistema potenciómetro y pila E_1 , se disponen en oposición, pudiendo agregarse un voltímetro V si el potenciómetro no está calibrado (más conveniente es prescindir de V y operar con Pot. calibrado), y se conectan a 6 y 9.
 Si la doble llave K está en contacto con 6 y 9, el condensador C (0,1 micro F) se carga con el sistema «potenciómetro-pila». Si se lleva el contacto a 4 y 7, el condensador se descarga sobre G_2, G_1 , a través de R (1-5 M ohms).
 Para mayor comodidad conviene que los contactos de 5 y 8 con 4 y 7 ó con 6 y 9 puedan hacerse estables a voluntad mediante machihembrado a resorte suave. La manija de K debe tener muy alta aislación.

La aislación externa del condensador debe ser máxima; y, sobre todo, respecto de las grillas de la válvula, como ya se indicó. De lo contrario se producen pérdidas y se obtienen influencias de capacidad y un doble impulso en el galvanómetro — es decir, hacia un lado y hacia el otro — al aplicar el contacto del condensador a las grillas, lo que dificulta la observación exacta del punto de equilibrio. Este doble impulso se manifiesta más, si no está la conexión a tierra y si el condensador es de más alta o muy baja capacidad, y, por otra parte, también, más perceptible con valor alto de R y con algunas válvulas más que con otras. La humedad atmosférica no influye si la construcción es correcta, pero puede ser necesario encerrar al condensador en un recipiente con agente deshidratante. La disposición de los polos de C , respecto de grillas, debe fijarse una vez por todas (pequeñas influencias de asimetría interna de C).

Resistencia entre grillas (R). — En general, corresponde emplear un valor de 1 a 5 megohms, de tipo común radiotelefónico.

Al conectar el condensador, previamente descargado por « corto circuito », a las grillas, unidas por esta resistencia, se observa generalmente un impulso en el galvanómetro, lo que indica una diferencia de potencial entre las grillas. Esta diferencia aumenta con el valor de R ; debiéndose, siempre, determinarla mediante el empleo del potenciómetro, el cual dará, para determinada posición de los polos de aquél, respecto de las grillas, un cierto potencial, de signo particular para cada grilla y para el cual no se nota impulso. Este potencial de equilibrio, constituye el « ensayo en blanco » que se tendrá en cuenta en las determinaciones subsiguientes; y, en verdad, viene a corresponder no sólo a la diferencia de potencial entre las grillas, sino también a la pequeña influencia del condensador sobre el régimen de la válvula y el pequeño error que el mismo potenciómetro puede acusar en su punto cero (es común que un potenciómetro en su punto cero, dé, en rigor, un pequeño valor de f. e. m.).

En las válvulas ensayadas y para R de 1-2 mega ohms, hemos hallado un valor del ensayo en blanco de 0 a 1.5 mV. Es evidente que, aumentando R , aumentará ese voltaje, aumentando algo la sensibilidad; así, por ejemplo, con una válvula, empleando 5 mega ohms, hemos podido operar con una sensibilidad de 0.2-0.3 mV, con un ensayo en blanco de 2 mV. El valor de este ensayo en blanco puede acusar pequeñas variaciones en los primeros momentos de funcionamiento de la válvula, pero luego se estabiliza. El empleo de R mayor que los valores indicados, podría convenir para aumentar

un poco la sensibilidad de algunos ejemplares de válvulas, pero, entonces, se corre el riesgo de las fluctuaciones que puede experimentar con el tiempo el importe ya mayor de ese ensayo en blanco, aparte que también comienzan a observarse acciones de capacidad y de « doble impulso » (en algunas válvulas, a partir de 10 a 20 mega ohms); con todo, se elegirá para cada válvula un valor de R , que, manteniendo el ensayo en blanco, dentro de pocos mV, y no notándose impulsos anormales, permita una sensibilidad de 0.5 mV para electrodos de vidrio de resistencia moderada, con un tiempo de carga, en el límite del equilibrio, de algunos segundos.

Funcionamiento del aparato. — Efectuadas las conexiones a baterías, se deja unos 2-3 minutos para que se normalice el funcionamiento de la válvula. Empleando V_a de 45 V, V_c de 2 V, la estabilidad de la corriente en el circuito anódico es casi perfecta. Con las precauciones inherentes a estos aparatos, se lleva a cero, mediante el potenciómetro anódico, el galvanómetro o amperímetro (se supone que está conectado a grillas el sistema Y y que el valor óptimo de R ha sido elegido en los ensayos previos, de acuerdo con las directivas indicadas; por otra parte, la doble llave K está en posición tal que C y R están aplicados a grillas — posición 4 y 7. El potenciómetro — de tipo sensible a 0.2-0.5 mV puede ser suficiente, para esta clase de determinaciones — se conecta a 6 y 9, en la posición que le corresponde).

No debe observarse impulso en el galvanómetro, al acercar la mano o tocar la manija de K , ni al colocarla en punto neutro (5 y 8): si esto sucede, debe atribuirse a deficiencias de aislación, o alto valor de R , C o V_a , como ya se indicó (aparte del ejemplar de válvula). Luego se establece « corto circuito » en el C (desconectado de grillas) por unos instantes, y en seguida se conecta de nuevo a grillas para observar el impulso producido por la diferencia de potencial entre las grillas; este impulso debe ser igual al que se obtiene conectando primero C al potenciómetro colocado en posición cero, y luego descargado sobre grillas, pues de lo contrario indica (dentro de iguales períodos de « corto circuito ») error en el potenciómetro. Se determina, después, el valor que debe darse al potenciómetro, eligiendo la polaridad que corresponde, para obtener impulso cero, valor que se aceptará como « ensayo en blanco ». Por otra parte, se debe establecer el tiempo que transcurre antes de que se manifiesten las cargas residuales de C , para lo cual, en un nuevo ensayo, se carga a éste, con el potencial de equilibrio, recién mencionado, y dejándolo

luego períodos de tiempo variables en « estado libre », o sea K en porción 5-8), se lo va descargando sobre grillas; llamaremos « tiempo límite de carga », al período de libertad de C (o sea, todo aislado), que ya permite, al descargarlo sobre las grillas, manifestar un impulso. Es aceptable un tiempo límite compatible con las exigencias de carga del tipo de electrodo de vidrio que se emplee y la aproximación requerida; así, a más del ejemplo citado en el párrafo « Condensador », puede mencionarse que, para un micro electrodo de 300 mega ohms se requiere, para mantener la aproximación de 1 mV, un tiempo de carga, en el límite, de 40-60 segundos. La humedad atmosférica, si C no está en cámara seca, influye algo sobre el tiempo de apareamiento de cargas residuales.

Se tendrá en cuenta, el signo del potencial de cada grilla, vale decir, el signo del ensayo en blanco, para deducirlo de las mediciones posteriores. Este valor, si es bajo, se mantiene constante, pero conviene confirmarlo periódicamente; por este motivo es aconsejable que se mantenga lo más bajo, compatible con la sensibilidad que se exige del aparato (aumenta con R y con V_a).

Mientras se efectúan estas determinaciones previas, se notará si los impulsos del galvanómetro son netos, sin doble impulso apreciable (*). En nuestros ensayos con diversas válvulas, hemos podido aprovechar algunas particularmente « susceptibles », dentro de una sensibilidad de 0.5-1 mV, operando con C de 0.05 micro F, V_a de 27 V, R de 5 mega ohms; sin embargo, el inconveniente del bajo V_a es la falta de proporcionalidad entre la magnitud del impulso del galvanómetro y el potencial aplicado, lo cual no permite apreciar rápidamente los nuevos valores que conviene dar al potenciómetro para alcanzar el punto de equilibrio. Estos datos permiten establecer cómo de la coordinación de esos diversos factores pueden elegirse condiciones óptimas de operación.

Por otra parte, debe agregarse que, operando con distintos valores de R , V_a y C , y considerando el respectivo ensayo en blanco, los datos obtenidos en la medición de f. e. m. de pilas, concuerdan entre sí, dentro de los límites de sensibilidad en que se opera.

La medición con la pila en estudio se efectúa simplemente colocando el potenciómetro en oposición con aquella y conectando los polos libres a los enchufes correspondientes (6 y 9). Como esos polos,

(*) No siempre es posible evitar un pequeño doble impulso, el cual no impedirá, si es poco notable, observar el impulso principal hacia un lado u otro del cero del galvanómetro cuando el potenciómetro está a 0,5-1 m V de diferencia del equilibrio.

debido a la forma del dispositivo, quedan aislados de las grillas porque se mantiene K apoyado en 4-7, no hay peligro de alterar el régimen de la válvula por contacto a tierra, ni de polarizar la pila mientras se opera. Además, manteniéndose el contacto de grillas con C , mientras se fija un valor al potenciómetro, se da tiempo a que el condensador se equilibre respecto del sistema de las grillas; y esto permite que sea real el primer impulso que se obtenga, al descargar C sobre grillas, después de haberlo cargado con el potenciómetro-pila (de otra manera, el primer impulso debería desprenderse, porque si C no ha tenido tiempo de equilibrarse con las grillas, el potencial que adquiriera al cargarse con la pila puede ser anormal).

El tiempo de carga del C con el « potenc.-pila » (contacto de K con 6-9), en los primeros ensayos será de 1 seg. para electrodos de 20-30 mega ohms, y este período irá aumentando a medida que se llega cerca del equilibrio, pudiendo establecerse, en los toques finales, unos 10 seg., lo que significa que en 1-2 minutos se tiene la medición final. Para electrodos de alta resistencia puede exigirse un tiempo total de 2-4 min., para mantener la aproximación de 0.5-1 mV. Por otra parte, como no gravita I_g sobre la pila, considerando el principio del aparato, no hay polarización posible de la pila.

La aproximación adecuada es de 0.5 mV (algo menos de 0.01 pH), bien suficiente para estas determinaciones; sin embargo, en trabajo común puede satisfacer 1 mV, lo cual significa mayor rapidez de operación y menos exigencias en la construcción del aparato. Recíprocamente, seleccionando las partes del aparato, se puede alcanzar una aproximación de 0.2 mV, con las precauciones relativas al aparato mismo y aumentando las que corresponden al electrodo de vidrio (p. ej. pérdidas de fuga).

Si las determinaciones de pH, por electrodo de vidrio, se efectúan sobre la base de una determinación previa con solución buffer y aceptando un valor medio constante, en la escala de pH, de $\frac{RT}{F}$,

determinado por calibración del electrodo, no es necesario establecer previamente el valor del ensayo en blanco, ni determinar el potencial de asimetría de la membrana de vidrio; lo único que interesa, en estos casos, es la constancia de los mismos.

La determinación del ensayo en blanco y de asimetría sólo puede interesar para establecer que sus valores no sean altos, lo que significaría una mayor constancia. Por otra parte, para mediciones absolutas de f. e. m. esos valores deben conocerse.

Supongamos un caso práctico:

Designaremos a las grillas, mediante G_1 y G_2 ; supondremos que al aplicarles el potenciómetro, encontramos que un valor de $+1$ mV, actuando sobre la G_2 , da el equilibrio, lo que constituye el « ensayo en blanco ».

Para la determinación del potencial de asimetría del electrodo de vidrio introducimos un electrodo de calomel en la solución interior de referencia, y otro (saturados) en la exterior, que en este caso es la misma que la interior ($\text{pH} = 1.06$, 20°C). El equilibrio se obtiene conectando el polo $+$ del potenciómetro con el electrodo de calomel interior, constituyendo, así, los polos del sistema « potenciómetro-pila », por una parte, el polo $-$ del potenciómetro aplicado a la G_1 y por la otra el electrodo de calomel exterior, aplicado a la G_2 . El valor que da el potenciómetro es de 1.5 mV.

Para la determinación de la f. e. m. de la pila construída mediante una solución de pH desconocido, que se coloca exteriormente, obtenemos el equilibrio conectando el polo $+$ del potenciómetro con el electrodo de calomel exterior, resultando, entonces, polos del sistema, el polo $-$ del potenciómetro aplicado a G_1 y electrodo de calomel interior aplicado a G_2 . En el equilibrio, se obtiene 133.5 mV (20°C). Admitiremos que para el electrodo de vidrio empleado, dentro de la zona de operación, el valor del factor, determinado por una calibración previa, es de 0.0578 .

En este caso el potencial de asimetría del electrodo de vidrio se debe sumar al potencial obtenido con la solución en estudio porque, esa asimetría crea un potencial negativo en la solución exterior el cual disminuye el potencial positivo producido por la solución a medir. Ahora bien, para calcular los valores reales del potencial de asimetría y del de la pila con la solución desconocida se tendrá en cuenta que, de acuerdo con el « ensayo en blanco » obtenido, la G_2 debe adquirir un potencial de 1 mV respecto de la G_1 , para que se mantenga el equilibrio en la válvula, al aplicar el condensador previamente sometido a la acción del sistema de carga « potenciómetro-pila ». Esto significa que el polo negativo del potenciómetro, aplicado a la G_1 , es 1 mV más negativo, o sea que el valor que nos da el potenciómetro es 1 mV mayor que el que se obtendría si no existiese este « ensayo en blanco ». (Efectivamente, como al efectuar la medición de la asimetría tenemos que conectar positivo de potenciómetro con calomel interior, resulta que se aplican a las grillas los polos negativos del potenciómetro y de la pila y de estos dos actuará como polo positivo el menos negativo. En este caso,

ya que la G_2 exige $+1$ mV, significa que el polo del potenciómetro conectado a G_1 , será negativo, o sea que en el estado actual del sistema de oposición, el potenciómetro actúa con mayor f. e. m.; y este valor en exceso, respecto del que tendría, frente a un aparato de medida que no tuviese anomalía, es precisamente de 1 mV).

Entonces, el potencial de asimetría real es de 0.5 mV, con signo positivo, en nuestro caso, para la solución interior.

Un razonamiento concordante aplicado al dato obtenido con la pila construida con la solución a medir, nos dará un valor de 132.5 mV para la f. e. m. real, y como valor corregido por la asimetría $132.5 + 0.5 = 133$ mV, positivo para la solución exterior.

Si el potencial de asimetría hubiese tenido valor negativo, es decir que para obtener el equilibrio hubiese estado conectado el polo positivo del potenciómetro con el calomel exterior, entonces no sería necesario corregir los valores, como en el caso anterior, pues que al restar se anularía.

El ejemplo indicado basta para establecer en general el razonamiento que corresponderá en cualquier otro caso, como p. ej., si la grilla G_1 requiriese un potencial positivo, o para el caso de que la oposición « potenciómetro-pila », se efectuase por los polos negativos. Análogamente si se opera con electrodo interior de quinhidrona o de Mc Innes y Dole ⁽¹⁰⁾.

En las operaciones habituales, el asunto se simplifica porque basta determinar la f. e. m. de una pila con una solución buffer externa de pH conocido, y a partir de este dato, suponiendo que se conoce el factor de incrementación para el electrodo de vidrio que se aplica, deducir directamente el pH de acuerdo con la f. e. m. correspondiente. En este caso, el dato obtenido con la solución buffer, sirve de punto de partida y lleva incluido el importe del « ensayo en blanco » y de la asimetría del vidrio.

CONCLUSIONES

Se propone un aparato sobre la base de la válvula electrónica del tipo « doble tríodo », para mediciones de f. e. m., y de uso general, por cuanto, aparte de la aplicación a análisis potenciométricos, como ya ha sido establecido por otros investigadores, permite determinaciones sobre pilas de alta resistencia (centenas de mega ohms), del tipo, por ejemplo, de electrodo de vidrio. En el primer caso la medición se efectúa por lectura directa en el miliamperímetro anódico, previa calibración de la válvula con potenciómetro o me-

dian­te una serie de tres pilas patrón que pueden disponerse en serie u oposición; en el segundo caso se aplica el principio de la descarga sobre grillas de un condensador, el cual se carga con las diferencias de potencial de un sistema « potenciómetro-pila », empleándose, entonces, el aparato por la técnica balística de « cero » y deduciéndose, por lo tanto, la f. e. m. de la lectura en el potenciómetro de oposición e introduciendo, si es necesario, las correcciones establecidas por los ensayos previos. En estos casos la aproximación es de 0.5 mV (pudiendo aumentarse), y el tiempo de medida 1-2 minutos.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES
BS. AIRES

BIBLIOGRAFIA

- (1) BEANS, H. T., and OAKES, J. *Am. Chem. Soc.*, 42, 2116 (1920).
- (2) BEANS, H. T., and WALDEN, G. H., *ibid*, 50, 2673 (1928).
- (3) BENNEWITZ, K., and KELLNER, E., *Z. Anal. Chem.*, 102, 1 (1935).
- (4) BRITTON, H. T. S., and ROBINSON, R. A., *Trans. Far. Soc.* 28, 531 (1932).
- (5) BROWN, W. E. L., *J. Sc. Instr.*, 2, 12 (1924).
- (6) DOLE, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 620 (1931).
- (7) HEMINGWAY, A., and ARNOW, E. L., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 5, 278 (1933).
- (8) HEMINGWAY, A., *ibid*, 7, 203, (1935).
- (9) JONES, G., and KAPLAN, B. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1845 (1928).
- (10) Mc INNES and DOLE, M., *ibid*, 52, 29 (1930).
- (11) MORTON, C., *J. Chem. Soc.*, 2977 (1931).
- (12) MORTON, C., *ibid*, 256 (1934).
- (13) NEUSS, J. D., and RIEMAN W., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2238 (1934).
- (14) VANOSI, R., *Anales Asoc. Química Argentina*, 25, 54 (1937).

LA ARQUITECTURA MOLECULAR EN BIOQUIMICA

POR EL DR. CARLOS A. SAGASTUME ⁽¹⁾

PROFESOR TITULAR DE QUIMICA BIOLOGICA EN LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Los edificios moleculares son contruídos por los organismos, con sujeción a un plan arquitectónico que responde a las exigencias de la función bioquímica a cumplirse.

En la evolución de los estudios de las ciencias físico-químico-biológicas, o dicho con más exactitud, de los conocimientos que a su respecto ha ido adquiriendo el hombre, se pueden señalar cuatro etapas nítidamente demarcadas:

1º *Observación y registro de los fenómenos.*— En esta primera fase, el hombre de estudio se ha limitado a tomar nota de los fenómenos que sus sentidos le permitieran percibir ocasional o reiteradamente.

2º *Interpretación de su causalidad.*— Surgen en esta segunda etapa las hipótesis, teorías y doctrinas con que se ensaya la explicación de los fenómenos observados.

3º *Imitación de los fenómenos naturales.*— Trata el hombre en esta tercera fase, de repetir experimentalmente los fenómenos naturales cuyo mecanismo acaba de conocer o aquellos que deberá resignarse a manejar empíricamente.

4º *Utilización de los descubrimientos anteriores.*— La humanidad cosecha en esta última etapa, el beneficio de los descubrimientos anteriores, tanto en el aspecto estrictamente teórico, como en el de la utilización práctica.

(1) Conferencia dada en el salón de actos de la Sociedad Científica Argentina el 25 de Septiembre de 1936.

La bioquímica, la más joven de las ramas de las ciencias químicas, se halla en el período de transición entre la primera y la segunda de las fases. Las tímidas tentativas para alcanzar la tercera, han resultado hasta hoy infructuosas.

Al comprometer con la Sociedad Científica Argentina un ciclo de tres conferencias, pensé ocuparme del tríptico más interesante de la bioquímica actual: pigmentos, vitaminas y hormonas.

Defiriendo a ciertas insinuaciones, resolví cambiar de programa y tocar también algunos problemas de carácter didáctico.

He tenido bien en cuenta que iba a hablar ante un auditorio de especialistas en muy diferentes ramas científicas, razón por la cual me he esforzado en que esta exposición sea llana y comprensible en todas sus partes.

En una de las conferencias del ciclo que recientemente tuve el honor de pronunciar en la Universidad de Córdoba ⁽¹⁾, puse de relieve la importancia bioquímica de la ciclización molecular. Según lo afirmara en esa oportunidad, la ciclización molecular en los organismos constituye uno de los problemas bioquímicos de mayor enjundia. ¿Dónde, cómo, cuándo y para qué se opera tan importante proceso?

Los cuerpos cíclicos están dotados de mucha mayor estabilidad que los acíclicos y ésta se acentúa más aún, si los ciclos se convierten en núcleos.

Sabido es que los organismos vegetales nos ofrecen no sólo los primeros ejemplos de síntesis de moléculas orgánicas, si que también de ciclización de las mismas: glucidos, lípidos, protidos, pigmentos, taninos, resinas, perfumes, alcaloides, etc.

Nos llevaría muy lejos discurrir acerca del mecanismo de origen de las moléculas cíclicas en los seres vivos y de su función bioquímica, pues para ello deberíamos plantear problemas de ontogenia y de filogenia química, de gran lalidad y profundidad.

Limitémosnos a recordar que la ciclización molecular ha sido y es aún considerada facultad privativa de los vegetales, por numerosos investigadores y entre ellos por sabios de la talla de Osborne, Abderhalden, Lambling, etc. Otros, en cambio, impugnan esta tesis, arguyendo que el organismo animal es capaz, por ejemplo, de efectuar la elaboración de la molécula de colesterol. Los que se sitúan en una posición intermedia, adoptan una opinión ecléctica al negar al ani-

(1) Conferencia dada en representación de la Universidad de La Plata, en la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Córdoba, el 17 de Julio de 1936.

mal la aptitud para ciclizar directamente, pero al concedérsela en cuanto a la unión entre sí de varios núcleos de origen exógeno. Tal hecho ocurriría con los núcleos pirrólicos de elaboración vegetal, que luego el animal acoplaría para formar sus porfirinas y sus hemoglobinas.

Podemos destacar que lo que sobre este punto se sabe, es que si bien es cierto que la ciclogénesis es cumplida con más frecuencia y generalidad en las plantas, no puede ya negarse que se realiza también, aunque en muchísimo menor grado, en los animales.

Lo que constituye hoy verdad científica inconcusa, es que los grandes procesos fisiológicos, los de mayor trascendencia, tales como la síntesis de las moléculas orgánicas, la respiración, el estímulo de la actividad de los órganos de reproducción, la neutralización en la economía de los productos tóxicos del metabolismo, se producen gracias al concurso de las moléculas cíclicas.

Para poner de relieve la importancia de la ciclización molecular, sería menester considerar en detalle muchos cuerpos de cierto interés fisiológico y ese no es hoy mi propósito. Si me he referido a ella, es por cuanto en el curso de esta disertación tendré que destacar que esa elaboración de ciclos y de núcleos, que esa edificación molecular, se ajusta a planes arquitectónicos que se repiten o asemejan, toda vez que deba cumplirse idéntica o análoga función fisiológica.

Vamos a registrar notables coincidencias de estructuras moleculares, en cuerpos cuyo parentesco es de difícil admisión y en otros casos, núcleos ampliamente difundidos en la naturaleza, cuya genealogía química resulta fácil descubrir.

Me limitaré en esta exposición a ensayar una breve síntesis acerca del prominente papel de los pigmentos en los organismos vegetales y animales. Veremos la importancia del esqueleto tetrapirrólico en los pigmentos metabolizantes; del esqueleto del ciclopentenefenantreno en los esteroides, geninas y hormonas sexuales; del núcleo cromógeno del flavinio, así como de las cadenas alifáticas adosadas al núcleo ciclopentenefenantreno.

I. — JERARQUÍA BIOQUÍMICA DE LOS PIGMENTOS

Sin riesgo de incurrir en error ni en exageración, podemos afirmar que las sustancias más importantes que la naturaleza nos ofrece son los pigmentos; que las moléculas edificadas por los seres vivos

a las que se les ha asignado mayor jerarquía bioquímica, son los pigmentos. Tal es la tesis que paso a probar con esta disertación.

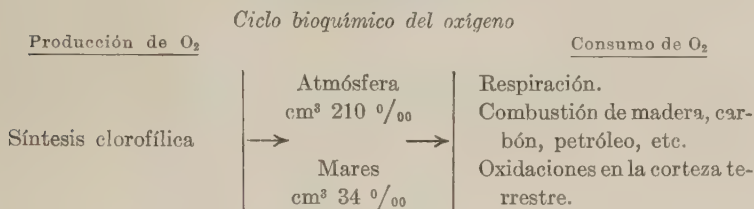
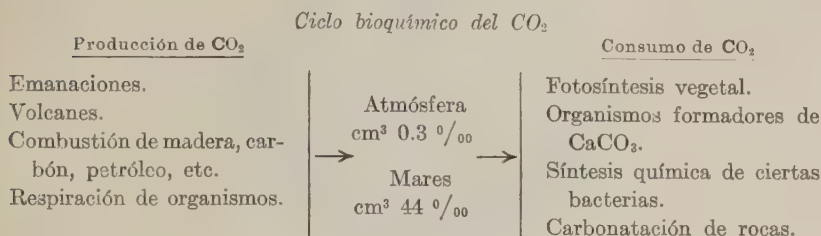
El mejor argumento en favor de nuestro postulado es el siguiente: la materia orgánica se origina con el indispensable concurso de las plantas verdes, o sea del pigmento verde denominado clorofila.

El gran alquimista, Van Helmont, creador de la yatroquímica, apoyó hace tres siglos, en una interesantísima experiencia, hoy clásica y de gran valor histórico, su oposición a las teorías aristotélicas acerca de la composición de la materia orgánica y de la nutrición de los vegetales. En un pote colocó 90 kilos de tierra desecada y en ella plantó una vara de sauce de 3 kilos de peso, la que fué regada diariamente con agua de lluvia durante 5 años. La rama o gajo de sauce habíase convertido en un árbol de 73 kilos, es decir, con un aumento de 70 ks. en 5 años. En el mismo lapso de tiempo, el peso de la tierra sólo había disminuído en 60 gramos. De este experimento, Van Helmont extrajo dos conclusiones, una exacta y otra errónea: a) el gran aumento de peso de la planta no se produjo a expensas del suelo; b) la materia construída por la planta fué suministrada por el agua con que ésta era regada.

Mariotte demuestra después que las sustancias minerales que contienen las cenizas de las plantas, provienen del suelo. Malpighi sugiere que las hojas eran los órganos productores de las sustancias necesarias al desarrollo del vegetal. Priestley descubre en 1773 que las plantas confinadas en una atmósfera de aire fijo (CO_2) producen, en el término de varios días, grandes cantidades de aire *deflogisticado* (oxígeno). Se suceden las pacientes y fructíferas investigaciones experimentales de Scheele en Suecia, del médico holandés Ingen-Housz en Austria con el patrocinio de la casa reinante. Se establece así que las plantas respiran, consumiendo oxígeno y produciendo CO_2 , pero que al propio tiempo, y esto último a la luz solar, fijan CO_2 y liberan oxígeno. Aparece en escena Lavoisier y establece la naturaleza de la combustión, con lo que se esclarece el problema del ciclo bioquímico de esos dos gases.

En 1840 publica Liebig su obra *La química orgánica y sus aplicaciones a la agricultura y a la fisiología*. Demuestra Liebig que las hojas verdes absorben el CO_2 atmosférico y elaboran con el concurso de la luz solar, moléculas orgánicas de alta complejidad. Prueba también que los vegetales, con agua, CO_2 y sales minerales, viven, crecen y evolucionan normalmente, y además de ello, han purificado la atmósfera en beneficio de los animales.

Bien sabido es que los gases comunes de la atmósfera cumplen ciclos que implican dos grandes fases: ingreso o incorporación a la materia viviente y egreso de ésta y retorno al medio externo. Recordaremos brevemente los ciclos del oxígeno y del CO_2 .

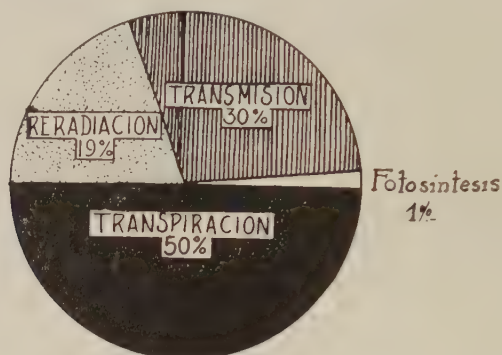


Sus cantidades respectivas en la atmósfera se mantienen prácticamente constantes por cuanto los grandes procesos contrapuestos que acabamos de recordar se equilibran admirablemente. Y este equilibrio dinámico que condiciona la vida, es obra de un pigmento: la clorofila. Las hojas verdes, además de efectuar la fotólisis del CO_2 con liberación de oxígeno, edifican moléculas, como los azúcares, almidones, grasas y proteínas que han de servir de alimento al organismo animal aportando al propio tiempo que el material indispensable para la reparación del desgaste funcional, la energía necesaria para el cumplimiento de las funciones biológicas.

Las grandes síntesis que el vegetal efectúa son reacciones endotérmicas que se pueden cumplir porque la energía calórica la suministra el sol. Esto equivale a decir que la energía solar, se transforma, con el concurso de la clorofila, en energía química contenida en las moléculas elaboradas, y luego al demolerse estos edificios moleculares por transformaciones exotérmicas, retorna la energía química a su forma originaria: calor. Por ello se dice, con toda propiedad, que el pigmento clorofílico es un conmutador de energía.

La energía calórica de origen solar que la superficie de la tierra recibe, es enorme: 1,5 caloría por centímetro cuadrado cada minuto;

pero la que se utiliza en el proceso de la fotosíntesis sólo representa el 1 % de la que sobre la hoja incide:



El material sintetizado por la planta se distribuye en sus distintas partes y cierta fracción del mismo, 20 %, es insumido en los gastos de la vida vegetal, especialmente en la respiración:

Distribución del material elaborado durante el proceso de fotosíntesis



El resto de ese material, el 80 %, queda a disposición del animal, el cual, al utilizarlo como alimento, devuelve al medio exterior el carbono al estado de CO_2 y la energía calórica acumulada por la planta. Se trata de un ciclo bioquímico material y energético en el que intervienen el C, N, O, H, S, P, etc., cada uno con su respectivo metabolismo y en el que se intercalan dos grandes tipos de reacciones: endotérmicas y principalmente reductoras las de la síntesis vegetal, exotérmicas y principalmente oxidantes las de la demolición animal.

La energía calórica del sol, se convierte en energía química o potencial, en energía luminosa, en energía eléctrica y nuevamente en energía calórica retornando al medio ambiente.

En estos grandes circuitos que recorren la materia y la energía, se cumplen las dos grandes leyes: la de la conservación de la materia y el primer principio de la termodinámica y la clorofila es la llave de comando, el conmutador de estos grandes ciclos bioquímicos materiales y energéticos.

En el transcurso de esta exposición tendremos que considerar los pigmentos naturales de las plantas y de los animales: las clorofilas, xantofilas, carotenes, carotenoides, hemoglobinas, porfirinas, bilinas, citocromos, micromos, liocromos, melaninas, flavinas, antocianinas, etc. Diremos dos palabras acerca de sus caracteres fundamentales y de su función bioquímica.

II. — PIGMENTOS Y COLORES NATURALES

No todos los colores que presentan los seres vivos son debidos a pigmentos. Algunos son debidos a fenómenos físicos de mayor o menor complejidad en punto a la interpretación y explicación de los mismos. Algo análogo ocurre con el azul del cielo y del mar. Algunos autores (Mandoul, Verne) explican los colores de estructura o puramente físicos por procesos diferentes:

Colores estructurales. Origen

a) *Reflexión simple de la luz:*

Color blanco de plumas y pelos por inclusión del aire en el tejido. Tono plateado de algunos insectos, hojas de begonia, etc.

b) *Descomposición de la luz (irisación):*

Globos de jabón, película de petróleo sobre agua. Plumaje de colibrí. Alas de mariposa.

Estructura laminada de perlas, conchas y caracoles.

c) *Difracción de la luz:*

Azul de las venas y tatuajes. Azul de algunos batracios y reptiles. Plumas de ciertos pájaros.

Sólo he deseado con esta rápida referencia a los colores puramente físicos o de estructura, destacar que no a toda coloración corresponde su respectivo pigmento. En nuestra exposición nada más tienen ya que hacer los colores estructurales. Los hemos mencionado para evitar confundirlos con los verdaderos colores pigmentarios.

III. — LOS PIGMENTOS SEGÚN SU ORIGEN

Con propósitos preferentemente didácticos, podemos clasificar los pigmentos con criterio químico, según sea su procedencia, en naturales y elaborados.

Pigmentos. Clasificación según su origen.

NATURALES	{	minerales.
		vegetales.
		animales.
ELABORADOS	{	minerales.
		orgánicos.

Los naturales son ofrecidos por los minerales, por los animales y por los vegetales. Los elaborados pueden obtenerse de productos minerales ú orgánicos.

Los primeros pigmentos que el hombre conoció y usó fueron los naturales de procedencia mineral. No ofrecen, desde luego, ningún interés bioquímico, razón por la que no nos detendremos ni en su enumeración (rojo de cinabrio, blanco, de barita, azul de montaña [azurita], etc.).

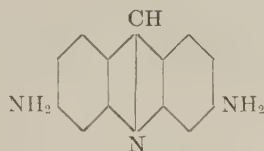
Otro tanto diremos acerca de los pigmentos minerales elaborados por el hombre, que se usan generalmente en los casos en que el material a colorear deba ser sometido a elevadas temperaturas: vidrios, cristales, lozas, porcelanas, cerámicas, etc. (Se proyectaron láminas en colores de cubiletes de los indios del Chaco santiagueño).

Por lo que concierne á los pigmentos naturales de los seres vivientes, ya sean animales ó vegetales, deberemos extendernos dentro de un instante. Postergamos por unos minutos su consideración en particular.

Nos resta mencionar los pigmentos orgánicos, preparados por el hombre. Son de excepcional importancia para el mundo civilizado. Se adivina fácilmente que me estoy refiriendo a las innumerables materias colorantes que, obtenidas por vía sintética, nos brinda la química orgánica y entre ellas a las derivadas de la anilina. Algunas de ellas ofrecen interés bioquímico. Concretémosnos a citar algunos ejemplos.

La quimioterapia a base de colorantes acridínicos y en especial de la 3-6 diamino acridina (tripaflavina) ha evitado muchísimas

amputaciones en casos de heridas infectadas de los miembros. Tam-

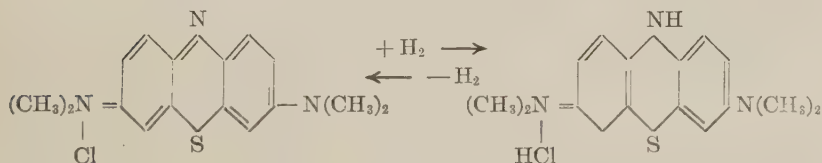


bién se emplea hoy con fines antisépticos otro colorante acridínico, el *rivanol*, o sea 2-etoxi-6-9-diaminoacridina.

Aunque más no fuera con el objeto de tributar homenaje a la obra del gran Ehrlich, creador de la quimioterapia, no podemos dejar de mencionar sus estudios acerca de la distribución de los colorantes en el organismo a raíz de su inyección, lo que lo condujo al descubrimiento de los lugares en que con mayor intensidad se operaban los procesos íntimos de su oxido-reducción.

Sabido es que Ehrlich utilizó en sus primeros experimentos el azul de metileno, el cual, con gran sorpresa, vió que se transformaba en su leucoderivado por hidrogenación. Los pigmentos naturales,

Azul de metileno. Su óxido-reducción.



ya provengan de las plantas o de los animales, incluídas bacterias y protozoarios son, desde luego, para nosotros, los más interesantes. Tales pigmentos, cuya consideración habíamos diferido hace unos minutos, pueden clasificarse para estudio según su constitución química, su procedencia, su distribución topográfica y según su función.

De acuerdo a su procedencia, los pigmentos, tanto de animales como de vegetales, pueden agruparse en exógenos cuando provienen de otro organismo y han sido ingeridos con el alimento.

Los pigmentos endógenos son los formados en el propio organismo. Atendiendo a su distribución topográfica, los pigmentos vegetales pueden designarse pigmentos de tallos, de hojas, de flores, de frutos, de raíz, etc., o sea pigmentos foliáceos, radicales, etc. Con igual criterio, los pigmentos animales se distinguen así: pigmentos

tegumentarios, musculares, nerviosos, glandulares, sanguíneos, biliares, urinarios, etc.

Por lo que concierne a su constitución química, con los pigmentos naturales pueden establecerse diferentes tipos:

Pigmentos. Clasificación por su constitución química.

- 1) Serie terpénica. (Carotenoides, caroteprótidós, etc.).
- 2) Ternarios sin N. serie cíclica (antraquinonas).
- 3) Pirónicos.
- 4) Lipídicos.
- 5) Indólicos.
- 6) Tetrapirrólicos.
- 7) Protídicos (Ficocianina, ficoeritrina, etc.).
- 8) De desintegración protídica (melaninas, etc.).
- 9) De desintegración nucleínica (púricos).

Y por último, si se concede preferencia a su función, ensayaríamos una clasificación de los pigmentos de animales y plantas en la siguiente forma:

Pigmentos. Clasificación según su función bioquímica

- a) Anabolizantes.
- b) Metabolizantes.
- c) Regresivos.
- d) Defensivos.

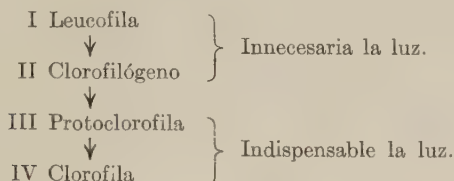
Como estamos estudiando los pigmentos en jurisdicción de la bioquímica, adoptaremos un temperamento eclético: consideraremos la estructura química y la función de los pigmentos más importantes.

IV. — PIGMENTOS ANABOLIZANTES O CICLOGENÉTICOS

La clorofila, ese maravilloso pigmento intracelular que al decir de Darwin, y cabe repetirlo, es la sustancia orgánica más importante, nos oculta aún el secreto de su formación en los cloroplastos de la célula vegetal. Los perseverantes esfuerzos de los investigadores han permitido, no obstante, establecer que el mecanismo de su génesis, extraordinariamente complejo, está condicionado por diferentes factores de orden físico, químico y fisiológico. La elaboración del pigmento comprende varias fases. En primer término, según las hipótesis más aceptadas, aparecería un *cromógeno* incoloro que algunos autores denominan *leucofila*. Luego de éste, derivaría un pig-

mento muy inestable, el *clorofilógeno*. Estas dos etapas se cumplirían sin necesitar la intervención de la luz. Posteriormente, el *clorofilógeno*, bajo el influjo de la energía radiante se convertiría en *protoclorofila*, la que en última instancia y también en presencia de la luz se transformaría en *clorofila*:

Génesis de la clorofila.



Apresurémonos a reconocer que numerosas observaciones experimentales están en pugna con esta hipótesis. En ciertos casos la *clorofila* aparece en ausencia de toda radiación lumínica. Por otra parte, del sol no sólo recibe la planta radiaciones luminosas, sino también calóricas. Y este último, constituye otro factor indispensable en la *clorofilogénesis*.

Pasando ahora al aspecto químico del proceso, si se quiere más complejo aún que el anterior, recordemos que los investigadores han establecido que algunos factores son indispensables y otros solamente útiles o convenientes. El oxígeno, el magnesio y algunos glucósidos, por ejemplo, figuran entre los primeros. Ciertos metales, como el hierro, revistarían entre los segundos. Para algunos, el hierro catalizaría la síntesis de los cuatro núcleos pirrólicos. El hierro ha podido ser reemplazado en esta acción por otros metales.

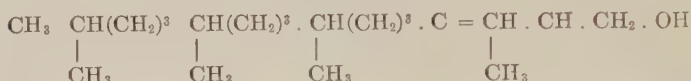
Por razones de tiempo, no podemos, en esta exposición de conjunto, profundizar en este apasionante aspecto del problema, como tampoco glosar las controversias entre quienes afirman que ciertos animales inferiores (infusorios, etc.) elaboran la *clorófila* que contienen y los que sostienen que dicho pigmento es propiedad de ciertas algas que viven en simbiosis con el huésped animal.

Tampoco me sería posible detenerme a considerar con la minuciosidad con que lo hago en las lecciones dictadas en mi cátedra, los admirables estudios de Willstätter y su escuela, los de Hans Fischer y Gottwalt Fischer, los de Baly, etc., acerca de la arquitectura de las moléculas de las diferentes *clorofilas* y cuerpos precursores ó derivados, de sus respectivas síntesis, así como del mecanismo de la edificación de la primera molécula orgánica a partir de las de CO_2 y H_2O .

Intentaré un resumen lo más conciso posible de lo fundamental de estos problemas.

Las clorofilas resultan de la asociación de un pigmento y de un alcohol etilénico de elevado peso molecular, el fitol. Gottwalt Fischer estableció definitivamente la constitución del fitol en 1928 y efectuó su síntesis en 1929.

Fitol.

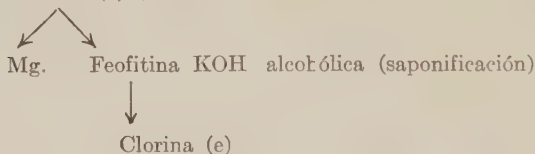


2.6.10 14 tetrametilhexadecene-ol 16. (Gottwalt Fischer). Liebig Ann. 1928, 464, 69.

La parte colorante de la clorofila contiene magnesio. Este átomo de magnesio puede ser amputado por acción del ácido oxálico; dos átomos de hidrógeno substituyen al metal y se llega así a la feofitina. Por rápida saponificación de la feofitina por potasa alcohólica se obtiene la clorina [e] o rodina [g] según se haya partido de clorofila [a] o [b], respectivamente:

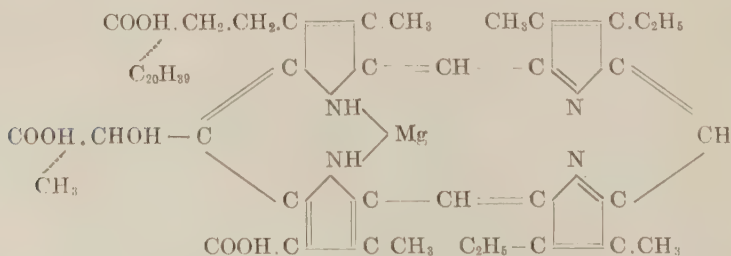
De la clorofila (a) a la clorina.

CLOROFILA (a) + ACIDO OXALICO



La clorina es una molécula complejísima, de cuatro núcleos pirrólicos, a la que Hans Fischer asigna la siguiente fórmula estructural:

Clorina e (Hans Fischer)

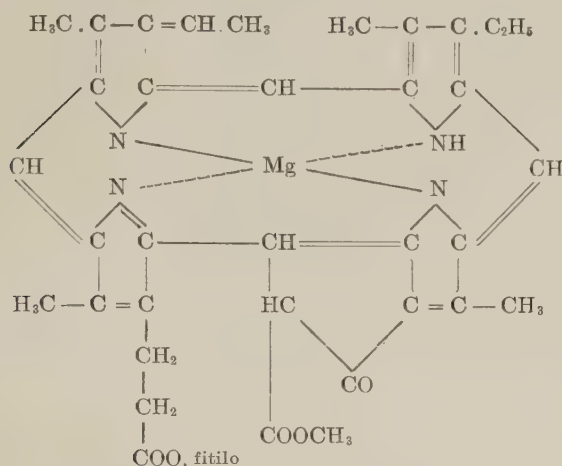


Con las substituciones marcadas en línea punteada se llega a una fórmula estructural provisoria de la clorofila a.

Liebigs Ann. 1931. 486. 107.

Este mismo investigador propone para la clorófila [a] una fórmula que sería la de la clorina, en la cual se ha substituído un hidrógeno de un grupo carboxílico por un resto $C_{20}H_{39}$ que deriva del fitol; otro hidrógeno de otro grupo carboxílico por un radical metílico y además dos átomos de los hidrógenos unidos al N por un átomo de Mg que quedaría sometido a la influencia de los cuatro átomos de N .

Clorofila (a). Fórmula estructural probable.



Fischer y Hassemkamp (1934).

Sabido es que aliados inseparables de las clorófilas, en los cloroplastos o cloroleucitos, son los pigmentos amarillentos designados carotenoides. Estos pigmentos ofrecen gran importancia bioquímica por sus relaciones genéticas con la clorofila, con las vitaminas y con los perfumes naturales.

Los carotenoides actualmente conocidos son relativamente numerosos. Algunos hidrocarburos, como el carotene descubierto en 1831 por Wackenroder en la zanahoria, otros alcoholes como la xantófila, otros cetonas y otros ácidos.

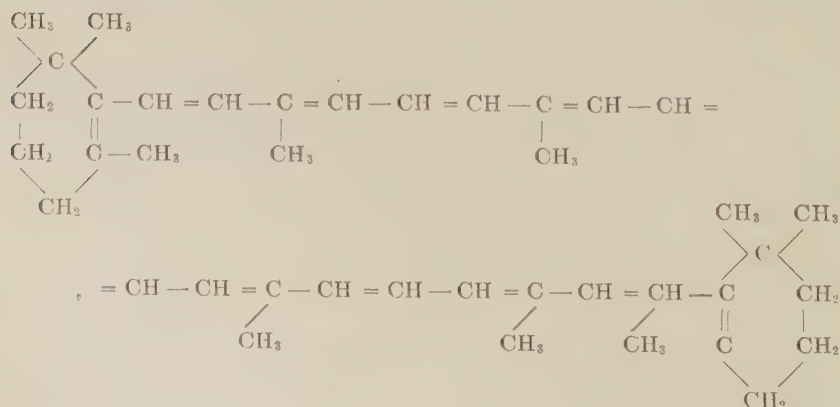
Zechmeister los ha reunido en un cuadro:

Carotenoides (Zechmeister). 1934.

Función	Nombre	Fórmula
Hidrocarburos	α carotene	$C_{40} H_{56}$
	β carotene	$C_{40} H_{56}$
	γ carotene	$C_{40} H_{56}$
	licopene .	$C_{40} H_{56}$
Alcoholes	Criptoxantina	$C_{40} H_{58} O$
	Rubixantina	$C_{40} H_{58} O_2$
	Xantofila (luteína) . .	$C_{40} H_{58} O_2$
	Zeaxantina	$C_{40} H_{58} O_2$
	Flavoxantina	$C_{40} H_{58} O_3$
	Taraxantina	$C_{40} H_{58} O_4$
	Violaxantina	$C_{40} H_{58} O_4$
Cetonas	Flucoxantina	$C_{40} H_{56} O_6$
	Rodoxantina	$C_{40} H_{50} O_2$
	Capsantina	$C_{40} H_{58} O_3$
	Capsorubina	$C_{40} H_{58} O_4$
Ácidos	Bixina	$C_{25} H_{30} O_4$
	Crocetina	$C_{20} H_{24} O_4$
	Azafrina	$C_{26} H_{38} O_4$

Nosotros tendremos que aludir dentro de un instante a los carotenes y a la xantófila. La fórmula estructural del carotene es la siguiente:

β . Carotene



Estos cuerpos colorantes, llamados polienes, están constituidos por un largo sistema cromóforo con dobles ligaduras y una cadena abierta con grupos metílicos laterales a ella adheridos.

En punto a la formación natural de los carotenoides, sólo hipótesis se pueden formular para explicarla.

Willstätter fué quien primero advirtió que el número de átomos de carbono de la molécula de los carotenoides es un múltiplo de los del isoprene: C_5H_8 , o sea $CH_2 = C - CH = CH_2$.

Por polimerización del isoprene se llega a los terpenes; por ejemplo, el limoneno que existe en la esencia del limón, naranja, etc. Por hidrogenación y simultánea polimerización se origina el fitol. Por deshidrogenación (oxidación) y polimerización se forman los colorantes poliénicos.

Corresponde recordar aquí que en los órganos de vegetales y animales, los carotenoides y lipocromos se hallan frecuentemente disueltos en los lípidos. Algunos investigadores admiten que los tejidos vivientes pueden efectuar la síntesis de tres especies de lípidos:

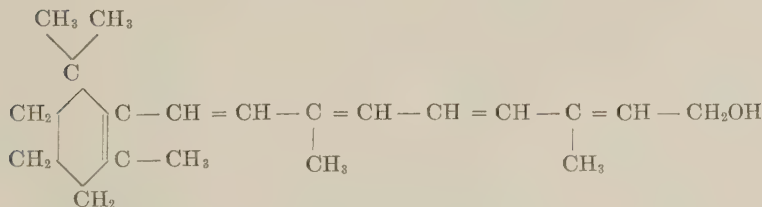
a) Cuando son esterificados alcoholes incoloros por ácidos grasos incoloros, se originan las grasas ordinarias, lecitinas y ésteres de esteroides.

b) Si cierto ácido coloreado se combina con el fitol, se ha realizado la síntesis de la clorofila.

c) Si ácidos incoloros forman ésteres con alcoholes pertenecientes al grupo de los carotenoides, se han originado las ceras coloreadas.

No podemos despedirnos de los carotenoides sin mencionar que sobre la base de nutridas pruebas experimentales, se acepta hoy que el carotene es la provitamina A que se transforma en el hígado por hidrólisis en dos moléculas de vitamina A.

Carotene y vitamina «A» (Karrer).



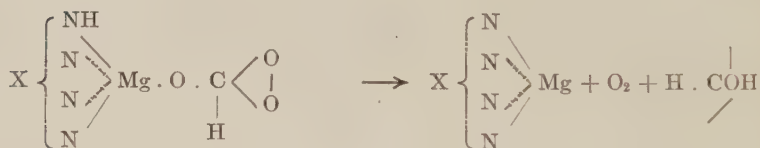
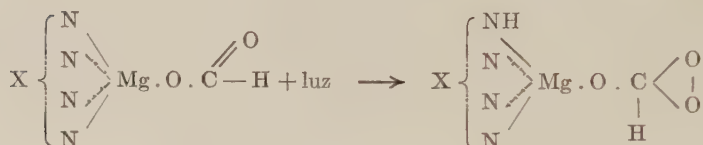
En cierta época sostuvo Willstätter en su teoría de los cuatro pigmentos que en el proceso de la fotólisis del CO_2 intervenían sucesivamente la clorofila [a], la [b], la xantofila y el carotene.

En punto al mecanismo de la fotosíntesis, recordemos que sólo hipotéticamente puede ser hoy explicado. De entre las numerosas teorías, destacaremos dos. La teoría bioquímica de Willstätter y Stoll es llamada también la teoría trifásica.

Teoría bioquímica de Willstätter y Stoll.



Clorofila + ácido carbónico $\longrightarrow$ carbonato de clorofila



La reacción de adición del CO_2 y de la clorofila daría como resultado la formación de un carbonato de clorofila, o sea de una combinación carboxilada (1ª fase). Luego la luz al ser absorbida por el carbonato o combinación carboxilada provocaría la transposición del grupo CO_3H en un peróxido (2ª fase). Y esta forma peroxidada se transformaría en seguida con desprendimiento de oxígeno, liberación del grupo oximetilénico y regeneración de la clorofila (3ª fase).

Willstätter y Stoll sostienen que todas estas transformaciones obedecen a acciones diastásicas.

La otra teoría cuya mención no puedo omitir, es la física o, mejor, fisicoquímica del investigador inglés Baly y sus colaboradores. Ella se funda en la acción preponderante de las acciones de superficie. Baly descubrió en 1927 que haciendo pasar una corriente de CO_2 por agua que tenga en suspensión cuerpos sólidos finamente divididos: hidrato de aluminio, carbonato básico de aluminio, de zinc o de magnesio, se comprueba la formación de pequeñas cantidades de glucidos, de osas, si se irradia el agua por R. U. V. Si la materia

en suspensión es coloreada (carbonato de Ni o Co) con la luz visible de una lámpara ordinaria a filamento de tungsteno, se logra igualmente la formación de osas.

En las condiciones naturales, según Baly, la energía necesaria para la síntesis fotoquímica sería aportada en dos fases: primeramente cierta energía sería conferida al CO_2 por el propio fenómeno de adsorción. El CO_2 experimentaría así una verdadera activación y este primer aporte de energía bastaría para que la luz pudiera en seguida, provocar la transformación en osa. Habría, pues, sucesivamente intervención de energía superficial y de energía luminosa. La luz intervendría en dos fases: en la primera, para activar la superficie del cuerpo coloreado, o sea del pigmento clorofílico, y en la segunda para descomponer indirectamente el ácido carbónico preparado por la adsorción para su transformación en osas.

No podemos discutir aquí la genealogía de los cuerpos orgánicos originados por la fotosíntesis clorofílica. ¿La molécula primogénita es la aldehida fórmica, el ácido fórmico o el alcohol metílico? La clásica hipótesis de Bayer constituye el eje de tan prolongada controversia.

Lo importante es que después, por polimerizaciones, se generan monosacáridos, disacáridos, polisacáridos; luego, en medio reductor, las grasas, carotenoides, fosfatidos, esteroides, alcaloides, glucósidos, protidos, etc., es decir, toda la gama de las moléculas orgánicas acíclicas y cíclicas cuya ontogenia y filogenia son tan interesantes.

La clorofila ha operado la síntesis de la primer molécula orgánica y luego, ya sea directa o indirectamente, su ciclización.

El ejemplo más accesible lo tenemos en la transformación de la glucosa en inosita.

Vimos ya que la ciclización de las moléculas implica la adquisición de mayor idoneidad y jerarquía para el cumplimiento de las funciones bioquímicas. Los cuerpos acíclicos son excesivamente sensibles y vulnerables. Los núcleos confieren a las moléculas mayor estabilidad, es decir mayor suavidad reaccionante. Los pigmentos clorofílicos y hemáticos son por tal razón, de muy compleja estructura molecular cíclica.

Los vegetales poseen mucho más marcada aptitud de ciclización que los animales. Muchas moléculas cíclicas o heterocíclicas son suministradas por los primeros a los segundos.

La clorofila capta energía radiante de origen solar, sintetiza moléculas orgánicas que luego, por adecuada ciclización, se adaptan a las necesidades del intercambio fisiológico.

(Concluirá)

HESPERIOIDEA ARGENTINA VI

POR KENNETH J. HAYWARD

F. R. E. S., F. R. G. S., F. Z. S.

Con el presente trabajo, en el que se agrega un género y siete especies de *Hesperioidea* a la fauna argentina, el total de estas últimas determinadas como argentinas, hasta la fecha, llega a 348; quedan aún en mis manos unas cincuenta especies en estudio.

***Pyrrhopyge zealeucus* FABR.**

1783. Fabricius, «Ent. Syst», 3 (1): 346-347.
1921. «Draudt en Seitz Macrolep.», 5: 837, pl. 162 b.
1931. *Pyrrhopyge williamsi* Bell, «Journ. N. Y. Ent. Soc.», 39: 340, pl. 35, fig. 4, (genitalia).

Esta especie fué citada como argentina por Hayward en *Rev. Soc. Ent. Arg.* 5: 26, 1932, por error, tratándose de *Pyrrhopyge charybdis* Fabricius.

Hay en la colección Breyer un ejemplar muy gastado de este insecto de procedencia Misiones.

Orlas blancas, oscuras hacia el ápice del ala anterior. Las alas negras con un brillo azulado y sin diseño. Tegulae negras; pectus negro; palpos, cabeza, collar y segmento anal rojos; patagia negra, a veces con algunos pelos rojos como en el ejemplar aquí citado.

***Telegonus aulestes* (CR.)**

1782. *Papilio aulestes* Cramer, «Pap. Exot.», 3: 161, pl. 283, figs. E, F. G.
1791. *Papilio narcosius* Stoll, «Supl. Cramer's Pap. Exot.», p. 171, pl. 39, fig. 8.
1893. *Thymele aulestes* Godman & Salvin, «Biol. Centr. Amer. Rhop.», 2: 315, pl. 78, fig. 15 (genitalia).
1922. *Thymele aulestes* «Draudt en Seitz Macrolep.», 5: 866, pl. 168 d.
1927. *Telegonus aulestes* Williams, «Trans. Ent. Soc. Amer.», 53: 274, fig. 15 (genitalia).

Muy parecida a *Telegonus enotrus* Cramer, de la que difiere principalmente por tener el ápice de las alas anteriores menos truncado, y el color de fondo negro bien verdoso y los pelos con que se encuentran cubiertos el tórax, abdomen y base de las alas verdes en vez de un color azul. El diseño consiste en una hilera oblicua mediana de cuatro manchas hialinas blancas, sus bordes proximales y distales rectos y no cóncavos (salvo, a veces, en el caso del borde proximal de la mancha inferior) y la mancha en la primera célula cubital bastante alargada. Arriba de esta mancha hay un puntito hialino en el ápice de la célula mediana inferior. En la faz inferior la mancha inferior de la hilera mediana es difusa sobre un área blanquicea y el ala posterior algo más grisácea que en *enotrus*. Exp. alar de la hembra 55 mm.

Tengo en mi colección una hembra del norte de Corrientes, (Hayward, 1935).

***Pellicia castolus* HEWITSON. Fig. 1.**

1922. «Draudt en Seitz Macrolep.», 5: 892, pl. 174 e.

Tengo en mi colección ejemplares de una *Pellicia* del Paraguay y de Loreto de Misiones (*Ogloblin*) que parecen pertenecer a esta especie. Color de fondo de ambas fases marrón café, algo más pálido en la faz inferior. En el ala anterior hay tres puntos pequedados hialinos subapicales en forma curva, el inferior algo distad a los otros. En la faz superior hay una faja oscura post-basal en ambas alas. En el ala anterior hay una faja oscura mediana muy hinchada en el disco y terminando en forma aguda sobre el margen interior; basad a los puntos subapicales se encuentra una mancha oscura y desde el punto inferior una línea oscura que une con la faja mediana en M3. Hay también finas líneas oscuras marginal y antimarginal. En el ala posterior la faja mediana lleva una serie de puntos redondeados más claros y la línea antimarginal es una serie de pequeñas curvas.

El diseño de la faz inferior es igual, pero más definido por ser sobre un fondo algo más claro. La faja post-basal falta en el ala anterior y la base del ala posterior es oscura. Expansión alar 26-27 mm.

En el dibujo de sus genitales se encuentra solamente la válvula izquierda (las válvulas son asimétricas) debido a la rotura de la válvula derecha durante su preparación.

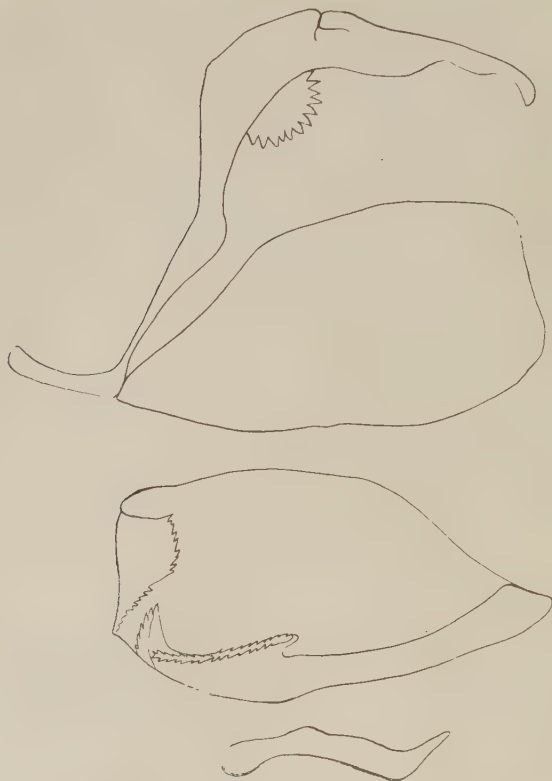


FIG. 1. — *Pellicia castolus* Hew. ♂, (Uncus, aedeagus y válvula izquierda).

***Dardarina salta* EVANS. Fig. 2.**

1937. Evans, «Rev. de Entom.», 7 (1): 89.



FIG. 2. — *Dardarina salta* Evans ♂

Doy un dibujo de los genitales de los machos de esta especie. En adición al holotipo macho de Salta que se encuentra en la colección

del Museo Británico en Londres, hay en mi colección dos machos de La Rioja que han sido comparados con el holotipo.

Hylephila phylaeus DRURY

Una nueva procedencia para esta especie en la Argentina es Valle Fértil en el norte de San Juan, (Hayward, junio de 1933).

Genero Trioedusa MABILLE

1904. Mabille, « Gen. Insect. Hesp. », p. 145.

Maza de la antena larga, fusiforme; palpos con el último segmento cónico y erguido. M2 del ala anterior nace cerca de M3; la mediana hinchada hacia su base y especialmente en su faz inferior; Cu2 algo angulada donde toca contra la parte inferior del estigma. El estigma en tres partes; la superior negro aterciopelado, la parte media bordeada de gris y la parte inferior redondeada y pilosa; la parte superior contra la célula, la parte media sobre Cu1 y la parte inferior sobre Cu2. Tibias posteriores desnudas con solamente un par de espolones terminales. Hay una sola especie.

Trioedusa milvius MAB Fig. 3.

1904. Mabille, « Gen. Insect. Hesp. », p. 145.

1924. « Draudt en Seitz Macrolep. », 5: 948, pl. 183 h.

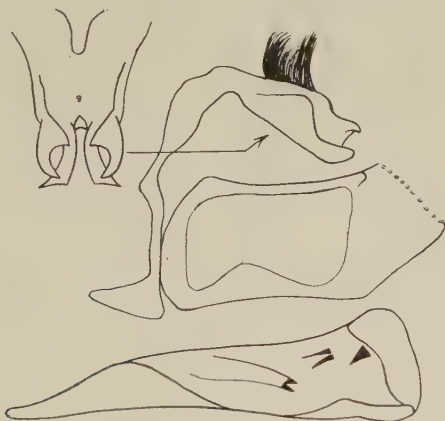


FIG. 3. — *Trioedusa milvius* Mab. ♂ (con vista ventral del uncus).

♂. Color de fondo de la faz superior pardo, el área costal hasta $\frac{1}{2}$ de color amarillo-ocre y hay pelos de este color en el tórax y

abdomen y en las bases de las alas. En el ala anterior hay tres puntos amarillos subapicales seguidos por una hilera post-distal de puntos y manchas del mismo color, los dos puntos superiores distad a los otros, la manchita inferior excavada distalmente.

En el ala posterior hay una hilera post-discal entre R y Cu1 compuesta de pequeñas máculas amarillas. Las orlas más claras que el color de fondo.

En la faz inferior el color de fondo es un amarillo-ocre, el borde externo del ala anterior algo más obscuro y el disco del ala y el borde interno negros. El diseño es igual al de la faz superior, pero las manchitas de la hilera post-discal del ala anterior que se encuentran sobre la parte negra del ala son ensanchadas y algo más blanqueas. Además hay un punto amarillo en el fin de la célula. En el ala posterior la hilera de máculas amarillas de la faz superior se nota indistintamente. Expansión alar 34 mm.

El dibujo de sus genitales que se encuentra en este trabajo es incompleto porque las puntas de ambas válvulas faltaban al preparar estos órganos.

Este insecto es conocido de Brasil y Paraguay y hay en mi colección un ejemplar de Puerto Aguirre en Misiones.

“*Prenes*” *nyctelius* LATR. Fig. 4.



FIG. 4. — *Prenes nyctelius* Latr. ♂

1862. Latreille, « Verh. Zool-Bot. Ges. Wien », p. 477.

1934. Hayward, « Rev. Soc. Ent. Arg. », 6: 132, lám. 7, fig. 13 y lám. 17, fig. 7 (genitalia).

Hasta que la afinidad de las varias especies que hoy día incluímos en el género «*Prenes*» (ahora *Panoquina* Hemming), se haya debidamente aclarado, prefiero seguir usando el nombre de *Prenes* arriba citado para evitar confusión.

Hay en mi colección un macho de esta especie y una hembra, ambos de procedencia de Misiones. Aprovecho esta oportunidad para dar un dibujo más claro que el de mi trabajo anterior, de los genitales del macho.

“*Prenes*” *luctuosa* HERRICH SCHÄFFER

1869. Herrich-Schäffer, «Podr. Syst. Lepid.», 3: 73.

1924. «Draudt en Seitz Macrolep.», 5: 939, pl. 183 k.

La especie *luctuosa* es más grande que la mayoría de las especies de este género y es muy fácil separarla de las demás especies argentinas. El color de fondo de la faz superior es marrón negruzco, El tórax, abdomen, base del ala (en forma de rayas) y borde interno hasta $\frac{2}{3}$ del ala anterior y base y disco del ala posterior cubiertos con pelos de color ocre. El diseño del ala anterior consiste en tres puntos alargados amarillos hialinos subapicales, la distancia entre 2 y 3 doble del entre 1 y 2. En el fin de la célula hay un punto pequeño lineal amarillo hialino; en la base de la primera célula cubital una mancha igual de forma triangular, su lado distal cóncavo; otra manchita en el ápice de la tercera célula mediana y una mancha lineal en la segunda célula cubital sobre la nervadura analis.

El diseño de la faz inferior es igual, pero la mancha lineal de la segunda célula cubital es blanquiza. En el ala posterior hay una faja blanca post-discal desde la costa hasta la primera nervadura analis aumentando en anchura desde la costa hasta la segunda célula cubital. Expansión alar ♀ 48 mm.

Hay un ejemplar hembra en mi colección de El Dorado en Misiones, recibido de mi amigo el Padre Gottschalk.

Vacerra evansi nov. Fig. 5.

Expansión alar 38-40 mm.

Color de fondo marrón pardusco, tórax, abdomen y base de las alas cubiertos con pelos verde-grisáceos.

En el ala anterior hay tres puntos lineales subapicales, su borde próximo en línea recta, el punto inferior más largo que los otros.

En el fin de la célula hay una manchita hialina blanca que consiste en dos puntos, la costad lineal, unidos por lo general, pero bien separados en un ejemplar que tengo. Además existe una hilera de tres manchas medianas, una en el ángulo de la célula mediana inferior, su lado distal algo cóncavo, otra grande en la primera cé-



FIG. 5. — *Vacerra evansi* Hayw. ♂ holotipo, (con vista ventral del uncus).

lula cubital, su lado inferior doble del largo de su lado superior, y debajo de esta mancha hialina y más basad, otra más opaca y más amarillenta. En el ala posterior se encuentran indicaciones de la faja post-mediana de la faz inferior.

El color de fondo de la faz inferior del ala anterior es más claro que el de la faz superior, la maculación igual a la de la faz superior, pero la mancha mediana inferior mucho más grande. El área costal hasta $\frac{1}{2}$ donde termina en una mancha clara, más clara que el color de fondo.

El color de fondo del ala posterior marrón claro con una fina faja blanca entre la costal a $\frac{2}{3}$ y el ángulo anal en C2. En la base de las alas posteriores hay muchas escamas grises por lo cual el ala tiene un tono casi oliváceo. En algunos ejemplares se encuentran rastros de un punto pequeño claro en la terminación de la célula de esta ala, en otros ejemplares falta.

Holotipo macho y alotipo hembra y un paratipo macho, preparación de la genitalia de holotipo (preparación N° 253), todos en mi colección de procedencia norte de Misiones. Hay también un ejem-

plar macho en la colección del Museo Británico en Londres y un paratipo macho en la colección Breyer de la misma procedencia. En el Museo Británico hay también dos ejemplares de Bahía en el Brasil (*teste* Evans).

Dedico esta especie a mi amigo Brig. Gen. W. H. Evans del Museo Británico.

Niconiades merenda MAB. Fig. 6.

1878. *merenda* Mabille, « Petit. Nouv. Ent. », p. 202.

1883. *sabaea* Plötz, « Exot. Schmett. », 20. Hesp. tab. 560.

1902. *merendula* Schaus, « Proc. U. S. Nat. Hist. Mus. », p. 439.



FIG. 6. — *Niconiades merenda* Mab. ♂, (la vista del aedeagus es dorsal).

La hembra de esta especie fué tratada bajo el nombre *merendula* Schs. en mi *Hesperioidea Argentina* V. Evans ha señalado (*in lit.*) que *sabaea* Plötz y *merendula* Schaus no son otras cosas que *merenda* Mabille y que la figura de *sabaea* en Seitz 5, pl. 185 f. representa *merenda*, pero que la figura de *merenda* (*l. c.*, figs. d y e) es de otra especie. El macho no difiere mayormente de la hembra.

A la descripción ya publicada (*Hesp. Arg. V*) puedo agregar que el punto subapical superior del ala anterior a veces falta. Tengo en mi colección dos ejemplares del norte de Misiones.



FIG. 7.—*Paracarystus evansi* Hayw. ♂ holotipo.

***Paracarystus evansi* nov. Fig. 7 y 9.**

Expansión alar variable entre 30-34 mm.

Difiere de *Paracarystus rona* Hew. en no tener los dos puntos en el fin de la célula discoidal del ala anterior y de esta especie y



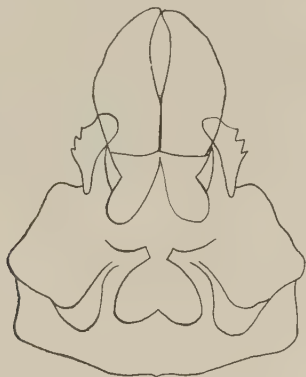
FIG. 8.—*Paracarystus rona* Hew. ♀ (terminación de la genitalia).

de *Paracarystus menestriesi* Latreille en la coloración de la faz inferior de las alas posteriores.

Faz superior como en *rona* con la excepción arriba mencionada.

Faz inferior con la costa y ápice del ala anterior violeta y con

una manchita del color de fondo en el ápice, las manchas maculares obscuras internervales que se encuentran en *rona* reducidas a puntos pequeños o, a veces, faltan por completo. El diseño del ala posterior es igual al de *rona*, pero en vez de tener un fondo algo verdoso, es en *evansi* violeta blanquizca, más claro entre las dos fajas y en el área anal; el área costal algo pardusco; las dos fajas transversales maculares en vez de ser continuas. El fondo de esta ala es mucho más claro que en *rona*.



F.G. 9. — *Paracarys evansi* Hayw. ♀ paratipo, (terminación de la genitalia).

Según el Brig. Gen. W. H. Evans, a quien dedico esta especie, *rona* Hewitson (1866, *Trans. Ent. Soc. Ldn.* 11: 499) y *menestriesi* Latreille (1823, *Encycl. Méth.* 9: 760) y la especie aquí descripta, son todas formas de una especie.

No tengo disponible ejemplares de *menestriesi* (según Evans del Amazonas hasta el sur del Brasil) ni machos de *rona* (Colombia hasta Amazonas, según Evans, y en mi colección también del Perú y de Misiones en la Argentina), pero hay una marcada diferencia entre la terminación anal de las hembras de *rona* y *evansi* (ver las figuras), por lo cual sospecho que se trate en este caso de dos buenas especies.

Patria: Brasil (Espírito Santo en col. Mus. Brit. Londres) y Argentina (Misiones). Holotipo ♂ y paratipo ♀ en mi colección y alotipo ♀ en la col. Mus. Arg. Ciencias Nat. Bs. Aires (Nº 37109), todos de puertos Aguirre y Bemberg en Misiones, (Hayward, 1934). Preparación de la genitalia del holotipo macho (Nº 260) y del paratipo hembra (Nº 258) en mi colección.

Las partes anales de las hembras de *rona* y *evansi* han sido dibujadas en un solo plano.

Concordia, 21 de noviembre de 1937.

ACERCA DE LA IRREGULARIDAD DE LA PRODUCCION OLIVICOLA EN ARAUCO (LA RIOJA)

POR EL ING. AGR. A. L. DE FINA ⁽¹⁾

Durante un período de diez años, el señor GUILLERMO A. OVALLES, Intendente de Riego de Arauco, La Rioja, ha efectuado valiosas observaciones sobre la vegetación del olivo en esa región, importante centro olivícola de la República.

En posesión de tal caudal de datos, deseando que ellos fueran aprovechados por quienes se dedican al cultivo o estudio del olivo, el señor OVALLES entregó a mi colega, Ing. Agr. ENRIQUE C. CLOS, un informe conteniendo sus observaciones.

Dado que en nuestro país existe una marcada escasez de datos originales referentes al cultivo del olivo, y satisfaciendo el deseo del señor OVALLES, el Ing. CLOS me solicitó la redacción del presente comentario sobre dichas observaciones.

En la región de Arauco, de la provincia de La Rioja, situada a 830 metros sobre el nivel del mar, 28° 30' de latitud Sud y a 66° 45' de longitud Oeste, se realiza, desde hace muchos años, el cultivo del olivo.

Los suelos de la región son arenosos, la lluvia anual muy escasa, unos 200 milímetros; las heladas poco frecuentes. El cultivo se efectúa bajo riego, el volumen asignado por hectárea es de 1.300 m³ por riego, el turno de riego es variable según los distritos: en Aimogasta cada 22 días, en San Antonio cada 15 días, en Machigasta cada 24.

El área dedicada a olivares es relativamente grande, pues consta actualmente de 127 hectáreas.

Salvo excepciones, los árboles se hallan plantados en cuadrados de 10 m. × 10 m., es decir que en una hectárea se hallan 100 árboles.

Las plantaciones provienen, en su generalidad, de estacas; la edad de las plantas varía entre 20 y 75 años, en su mayor parte.

(1) Del Laboratorio de Botánica del Ministerio de Agricultura de la Nación (Dirección de Agricultura).

Condiciones meteorológicas reinantes en Arauco (La Rioja), durante la floración y primer desarrollo de los frutos del olivo. Datos del decenio 1927-1936. Observaciones de OVALLES

Años	Periodo de floración del olivo	Septiembre					Octubre					Noviembre					Rendimiento por planta kg
		Temperatura media	Máxima media	Mínima media	Lluvia mm.	Viento dominante	Temperatura media	Máxima media	Mínima media	Lluvia mm	Viento dominante	Temperatura media	Máxima media	Mínima media	Lluvia mm	Viento dominante	
1927 . . .	Sept. 2 a oct. 26	13,7	16,3	11,0	0	N	18,6	23,1	14,1	0	N	22,8	28,5	17,0	0	S	35
1928 . . .	Ag. 25 a sept. 30	13,0	18,0	8,0	7	S	19,2	24,0	14,3	4	N	22,9	27,5	18,3	16	N	20
1929 . . .	Ag. 30 a oct. 25	16,4	22,2	10,6	9	N	18,8	24,3	13,2	8	S	24,2	29,3	19,0	0	S	40
1930 . . .	Sept. 10 a nov. 5	16,2	22,1	10,2	0	N	18,2	24,2	12,1	0	S	25,0	30,3	19,6	0	N	25
1931 . . .	Sept. 5 a oct. 30	14,0	20,0	8,0	0	S	22,1	27,2	17,0	0	N	22,0	28,5	15,5	6	S	35
1932 . . .	Ag. 28 a oct. 30	17,4	26,5	8,3	0	S	20,7	27,0	14,3	0	S	23,5	30,0	17,0	0	S	70
1933 . . .	Sept. 2 a oct. 30	16,2	22,3	10,0	0	N	21,8	28,0	15,5	0	N	25,7	33,0	18,4	14	N	10
1934 . . .	Ag. 27 a oct. 30	19,7	26,0	13,4	10	N	17,1	23,0	11,2	0	S	23,0	29,0	17,0	0	S	30
1935 . . .	Sept. 3 a nov. 10	14,2	20,7	7,6	3	S	18,2	25,4	11,0	0	N	24,3	32,4	16,1	10	S	35
1936 . . .	Ag. 25 a oct. 30	17,8	25,4	10,2	0	N	22,5	29,5	15,4	0	N	22,3	29,0	15,6	0	S	12
Promedios	Ag. 30 a oct. 28	15,9	22,0	9,7	2,9	—	19,7	25,6	13,8	1,2	—	23,6	29,8	17,4	4,6	—	31,2

La variedad cultivada es, casi exclusivamente, la denominada Arauco, de frutos muy grandes.

La floración del olivo, considerando los 10 años, se ha desarrollado entre el 25 de agosto y el 10 de noviembre, pero la gran floración se produce entre el 10 de septiembre y el 25 de octubre; hace excepción el año 1928, en que la floración terminó el 30 de septiembre (gráfico N° 1).

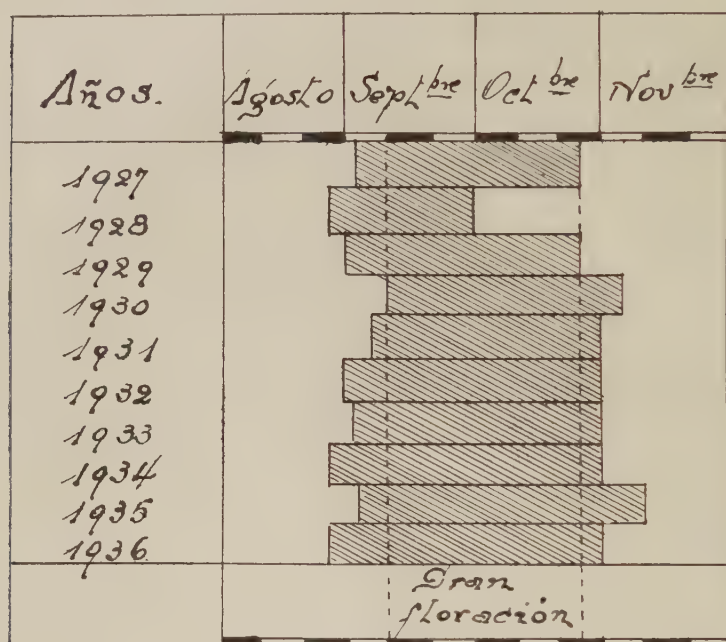


Gráfico N° 1.— Epoca de la floración del olivo en Arauco (La Rioja), durante el decenio 1927-1936. (A. E. Foglia dibuj.).

Según autores europeos y norteamericanos, cuando comienza la floración del olivo, la temperatura media mensual es de 19°; los datos del informe indican que, al comenzar la floración en septiembre, la temperatura media mensual en Arauco es de sólo 15° 9, es decir 3° 1 más baja que la establecida por dichos autores.

En Italia, BRICCOLI da como fecha inicial de la floración el mes de mayo; dada la diferencia de hemisferio, ella equivale a nuestro mes de noviembre, por lo tanto, en Arauco la floración comienza dos meses más temprano.

Si, además, se tiene en cuenta que la región olivícola italiana se halla situada a una latitud (37° a 46°) mayor que la de Arauco

(28° 30'), resulta que en esta última, la floración se inicia con temperaturas más bajas y días más cortos que los registrados en Italia.

Tal comportamiento señala al olivo, como probable planta perteneciente al grupo de las de fotoperíodo a día corto.

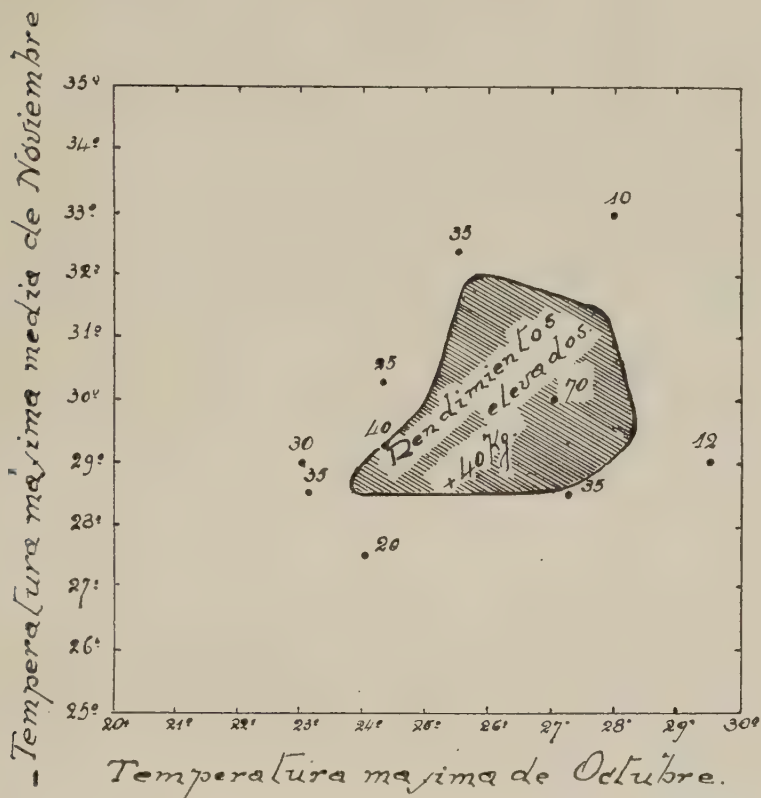


Gráfico N° 2.—El rendimiento por planta, del olivo en Arauco (La Rioja), relacionado con las temperaturas máximas medias de octubre y noviembre. Datos en kilogramos y correspondientes al decenio 1927-1936. (A. E. Foglia, dibuj.).

OVALLES da como época normal de cosecha, los meses de marzo, abril, mayo y junio.

El rendimiento medio por planta, durante los 10 años, resultó de 31,2 Kg., pero el rendimiento fué muy variable en el transcurso de los años; el valor más alto corresponde al año 1932/33 con 70 Kg., el más bajo al año 1933/34 con sólo 10 Kg.

Sobre las causas de los rendimientos tan irregulares, existen en la región varias opiniones; OVALLES atribuye los rendimientos muy bajos, a las temperaturas excesivamente elevadas que produce la

persistencia del viento Norte durante la plena floración y primer desarrollo de los frutos. El viento Norte, además, es perjudicial por su violencia, que produce caída de flores y frutos.

A fin de confirmar dicha hipótesis, he construido el gráfico N° 2, en el que correlacioné el rendimiento con la temperatura máxima media de octubre y noviembre.

En el mismo, se rayó la serie de combinaciones de valores de máximas medias de octubre y noviembre que permiten rendimientos elevados, mayores de 40 Kg. por planta.

El gráfico indica cómo las temperaturas muy elevadas disminuyen en forma evidente los rendimientos, como bien lo observó OVALLES. En octubre, durante la floración, son perjudiciales temperaturas máximas medias de 28° ; en noviembre, durante el primer desarrollo de los frutos, el efecto pernicioso de las temperaturas se manifiesta cuando la máxima media es de 32° , es decir, el límite es 4° más elevado que durante la floración.

Estos resultados están perfectamente de acuerdo a lo que establece BRICCOLI para Italia, quien halla que durante la floración, el olivo es perjudicado por temperaturas máximas *absolutas* superiores a los 32° y durante el primer desarrollo de los frutos por temperaturas máximas *absolutas* superiores a los 36° , o sea 4° más altas que durante la floración.

Es necesario aclarar que cuando, en octubre, la máxima *media* es de 28° , la temperatura frecuentemente habrá sobrepasado los 32° fijados por BRICCOLI; por la misma razón, cuando la máxima *media* de noviembre es de 32° , la temperatura frecuentemente habrá sobrepasado el límite de 36° .

El gráfico N° 2, además, indica que la temperatura muy baja también disminuye los rendimientos.

El resultado final es que, los rendimientos elevados se producen cuando la temperatura, durante la floración y primer desarrollo del fruto, no es ni muy alta ni muy baja.

En términos generales, en Arauco, para obtener buenas cosechas, se requiere que la temperatura máxima media de octubre esté comprendida entre $25^{\circ} 5$ y $27^{\circ} 5$, y la de noviembre entre 29° y $31^{\circ} 5$.

Buenos Aires, Noviembre 8 de 1937.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS RECIBIDOS EN LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS

POR C. C. D.

Fascículos editados por Hermann & Cía., de la colección « Actualités Scientifiques et Industrielles »; 16 × 35. Número de páginas y precios variables. París.

Nº 453. — MASSON (PIERRE), *Les Glomus Neuro-Vasculaires*. 72 páginas y 44 láminas. Precio: 20 francos. 1937.

Fascículo IV de la serie « Histophysiologie » dirigida por A. Policard, profesor en la Facultad de Medicina de Lyon. El autor lo es en la Universidad de Montreal.

Este trabajo ha sido ejecutado merced a una subvención de « Fonds Rougier Armandie ».

En una Introducción se hace notar que, cuando se discurre sobre la circulación sanguínea, se acostumbra raciocinar como si las arterias y las venas solo se comunicaran entre sí en dos puntos, el corazón y las redes capilares, ley que nada tiene de rigurosa. Hace tiempo que los anatomistas han descrito, con el nombre de *anastomosas arterio venosas*, a ramas arteriales que, en vez de ramificarse y expandirse en capilares, van a abrirse directamente en las venas. Después de un histórico del punto a tratar, el autor desarrolla en cuatro capítulos, sucesivamente: la Anatomía normal, la patológica, la fisiología de los glomos cutáneos y, en un último, el resumen y las conclusiones. 37 láminas coloreadas ilustran el texto y no falta una copiosa bibliografía.

Nº 459 a 461. — JOUNIAUX (M. A.), *Exposés de Chimie Analytique* (Chimie Physique, Minérale et Industrielle). 4 folletos de unas 40 páginas cada uno, con figuras en el texto. Precio: 10 francos cada uno. 1937.

Estas exposiciones del profesor de la Facultad de Ciencias de Lila, tratan, respectivamente: la Colorimetría, la Potenciometría, los Métodos de determinación del Termo de las Reacciones químicas cuantitativas, y la Refractometría.

La Colorimetría se propone determinar el peso de una substancia según la intensidad del tinte que comunica esa substancia, o uno de sus productos de transformación, a un solvente convenientemente elegido, tinte

que se examina por comparación con el de un licor-tipo de concentración conocida.

Respecto de la Potenciometría, el método más sencillo de determinación de la fuerza electromotriz de una pila consiste en compararla con un patrón.

El autor desarrolla estos temas en los dos primeros folletos. Y respecto del tercero, después de una Introducción, expone los procedimientos químicos y los métodos físicos de determinación del termo de las reacciones químicas cuantitativas. El último expone las aplicaciones analíticas de la medida del índice de refracción.

Nº 464. — NOYS (W. ALBERT), *Le Rapport entre la Spectroscopie et les Réactions initiées par la Lumière*. 42 páginas. Precio: 10 francos. 1937.

Contiene una información rápida de las teorías de la espectroscopía de las moléculas simples y complejas. En la fotoquímica hay una tendencia a teorizar sin base experimental sólida. El autor es doctor en ciencias y profesor de Química-Física en « Brown University » (Providence, Rhode Island).

Nº 498. — POULSON (D. F.), *The embryonic Development of Drosophila Melanogaster*. 52 páginas; 32 figuras; 2 láminas fuera del texto. Precio: 15 francos. 1937.

Fascículo III de la serie « Exposés de Génétique » dirigida por Boris Ephrussi, del Instituto de Biología físico-química de París. El autor pertenece al « Wm. G. Kerekhoff Laboratories of the Biological Sciences, California Instituto of Technology, Pasadena ».

Después de una Introducción, el texto, que está descripto en inglés, aborda las siguientes cuestiones: Materiales y Métodos. La Estructura del huevo no fecundado. Maduración, fecundación, esfoliaduras, migración de los núcleos, formación de células polares. Inclusión de éstas y formación de las zonas germinales; orígenes de las zonas germinales. Membranas embrionales. La contracción de las zonas germinales, etc., etc. Al final una bibliografía.

Nº 466. — BINET (LÉON) & WELLER (GEORGES), *Le Glutathon*. 90 páginas. Precio: 20 francos. 1937.

Fascículo IX de la serie « Exposés de Physiologie » dirigida por André Mayer, profesor del « Collège de France » y miembro de la « Académie de Médecine ».

Inicia una Introducción ilustrativa e histórica. En 1921, F. G. Hopkins ha demostrado la existencia en los tejidos, de un producto conteniendo azufre, anunciando haber aislado (partiendo de la levadura, del hígado y del músculo) un compuesto sulfidrilado al que ha atribuido la constitución de un dipéptido formado por una molécula de cisteína unida a una molécula de ácido glutámico, al que ha propuesto llamar « glutaton ».

En cuatro capítulos tratan los autores la constitución de ese cuerpo, su

repartición y metabolismo, su influencia y su relación con la respiración pulmonar, etc.

Las conclusiones son que el « glutaton » contribuye a las oxidaciones y reducciones biológicas, en cuyos dominios su intervención es múltiple y variada.

Trae, al final, una larga bibliografía.

Nº 470. — COLLIN (REMY), *L'Innervation de la Glande Pituitaire* (Anatomie et Physiologie). 92 páginas con algunas figuras. Precio: 20 francos. 1937.

Fascículo V de la serie « Histophysiologie » dirigida por el profesor Policard. El autor es profesor de la Facultad de Medicina de Nancy y miembro correspondiente de la Academia de Medicina.

El capítulo I de este trabajo trae una Introducción histórica del tema; el segundo se ocupa de la « Inervación hipotalámica de la glándula pituitaria »; el tercero de la inervación simpática de dicha glándula y el cuarto de las vías aferentes a los núcleos vegetativos efectores de la hipófisis.

Todo lo anterior se refiere a los *Datos anatómicos*, y constituyen la Primera Parte del trabajo. La Segunda Parte se ocupa de la Fisiología; está desarrollada en cinco capítulos.

Este trabajo ofrece un cuadro de los datos morfológicos, lo más completo posible en el estado actual de la ciencia, respecto de la inervación pituitaria.

Nº 476 a 478. — ESCANDE (L.), *Barrages*. Tres folletos. 94 páginas con 20 figuras en el texto; 12 páginas y 32 láminas fuera de texto; 80 páginas con 141 figuras dentro y fuera del texto. Precios: 20 francos cada uno. 1937.

Forman parte de una serie titulada « Hydraulique (Générale et Appliquée) » dirigida por C. Camichel, miembro del « Institut » y Director del Instituto Electrotécnico de Toulouse.

El autor es ingeniero, laureado por el « Institut »; profesor de la Facultad de Ciencias de Toulouse y Sub-Director del mencionado Instituto Electrotécnico.

El primer folleto se ocupa del tema « Presas-pesas de perfil triangular »; el segundo trata la misma cuestión en lo relativo a la práctica del cálculo (ábacos). El último se ocupa de los perfiles óptimos de presas-veredaderas y del trazado aerodinámico de las pilas.

Esta obra del profesor Escande, cuya competencia y autoridad es bien conocida en las cuestiones de presas de aguas, está llamada a ser de utilidad para los industriales, ingenieros, profesores y estudiantes que deseen documentarse sobre la cuestión.

Así lo hace notar el Sr. Camichel en el Prefacio que ha escrito para este trabajo.

Nº 494. — WEINBERG (D.), *Méthodes d'Unification des Mesures en Biotométrie et Biotypologie. Le Tétronage*. 64 páginas, con algunos gráficos. Precio: 15 francos. 1937.

Fascículo II de la serie « Biologie du Travail et Biotypologie » dirigida por H. Laugier, profesor de la Sorbona, etc.

La autora es jefa de trabajos en la « École des Hautes Etudes », etc.

En una *Introducción* se dan las definiciones preliminares, o sean las unidades físicas en biometría. Para poder comparar los resultados de las medidas efectuadas con las distintas características de un individuo, debe adoptarse una notación unificada. El principio solo puede actualmente fundarse en las diferencias que se presentan entre el carácter de un individuo y el de otro en una población homogénea. Un resumen y varios anexos y una bibliografía, terminan el trabajo de la señorita Weinberg. El profesor Georges Darmais ha revisado el manuscrito original.

Nº 499 y 500. — URBAIN (P.), *Roches Argileuses*. Dos folletos respectivamente de 62 y 84 páginas con algunas figuras. Precios: 15 y 18 francos. 1937.

Constituyen los fascículos IV y V de la serie « Exposé de Géologie » dirigida por L. Cayeux, miembro del Instituto y del Colegio de Francia.

El trabajo constituye una Introducción al estudio petrográfico y geoquímico de las rocas arcillosas. El folleto nº 499 se ocupa de los Métodos químicos y microscópicos; y el 500, de los térmicos, roentgenográficos y mecánicos. Este último trae tres láminas fuera del texto. Un buen índice bibliográfico acompaña, y una Introducción ilustra el contenido de la obra.

Nº 504 a 508. — GUILLAUME (G. ET ED.), *Economique Rationnelle*. 5 folletos con un total de 375 páginas.

El primero trata del Método; el segundo de la Economía Pura; el tercero de esta última en Interferencia con el dominio jurídico; el cuarto de la Interferencia con los mundos extranjeros; el quinto de los Modelos matemáticos de los mundos económicos. (Precios: 5 fr., 8 fr., 6 fr., 6 fr. y 15 fr. respectivamente). 1937.

Estas exposiciones, publicadas con la dirección de los señores G. y Ed. Guillaume, tratan la « Económica » elevada al rango de una ciencia exacta fundada axiomáticamente; indican las condiciones de previsiones prácticas; el dominio de los mecanismos elementales; la formación de los precios y salarios, de los beneficios, de las deficiencias del poder de compra y de las crisis; la interferencia de los políticos; autoridad y fiscalía; mecanismos de la formación de las tasas de las previsiones, etc. El fascículo último trae modelos con ecuaciones de ahorro-deuda, constituyendo reservas matemáticas nacionales en función de la producción, de los precios y de las tasas.

Según los autores, la « Económica Racional » nos enseña que aún sometiendo a los rigores del principio de la conservación del valor, puede el hombre, con su inteligencia, emanciparse cada vez más y más y tender indefinidamente hacia el Milagro.